



**Ana Lúcia Moniz da
Cruz**

**DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTES DE
LATICÍNIOS EM REATORES UASB**



**Ana Lúcia Moniz da
Cruz**

**DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DE EFLUENTES DE
LATICÍNIOS EM REATORES UASB**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria Helena Gomes de Almeida Gonçalves Nadaís, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha família, amigos e orientadora.

o júri

presidente

Prof. Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela
Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Ana Maria G. H. Barreiros Joanaz de Melo
Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa-Isel

Prof. Doutora Maria Helena Gomes de Almeida Gonçalves Nadais
Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À Professora Doutora Helena Nadais, pela orientação, conselhos e ensinamentos ao longo deste longo período da tese.

À Fátima, Flávio e Tânia, pela perspectiva prática do laboratório e pelos ensinamentos.

Às colegas de laboratório, Ana Cláudia Pedrosa, Núria Farias e Marta Caramelo pelo apoio.

À minha família pela compreensão e paciência e por me terem permitido chegar até aqui.

Aos meus amigos pela amizade e apoio.

palavras-chave

UASB, Laticínios, Leite, Anaeróbio, Fluxo Ascendente.

resumo

No contexto industrial, os reatores UASB são uma tecnologia utilizada para tratamento de vários tipos de efluentes.

O objetivo deste trabalho consistia em comparar a operação intermitente com a operação contínua de reatores UASB no tratamento de efluentes de laticínios, e especialmente com uma operação intermitente com tempos de ciclo diferentes dos que têm sido publicados. Para além deste objetivo genérico, este trabalho também consistia em investigar as eficiências de tratamento dos efluentes em sistema contínuo e intermitente, a remoção da matéria orgânica e o potencial de produção de sub-produtos valorizáveis como o metano ou ácidos orgânicos voláteis.

Foram utilizados três reatores UASB, dois operaram em modo intermitente e um em modo contínuo. Os reatores tinham um volume de 6 litros e operaram a uma temperatura mesófila constante (38°C). A alimentação foi feita de modo a simular um efluente proveniente de indústria de laticínios. O ciclo de operação utilizado foi de 168h (96h alimentação+72h repouso). Inicialmente a carga foi de 22,9 g CQO. L⁻¹.d⁻¹ nos reatores intermitentes e 19,6 g CQO. L⁻¹.d⁻¹ no reator contínuo, durante 65 dias, depois os reatores foram parados durante um período de 47 dias, entraram em funcionamento novamente com uma carga de 22,9 g CQO. L⁻¹.d⁻¹ nos reatores intermitentes e 19,6 g CQO. L⁻¹.d⁻¹ no reator contínuo, durante 11 dias, sendo posteriormente a carga alterada para 38,2 g CQO. L⁻¹.d⁻¹ nos reatores intermitentes, e 26 g CQO. L⁻¹.d⁻¹ no reator contínuo durante 11 dias. Foram feitas análises para caracterizar a biomassa por técnicas moleculares.

Para as cargas de 22,9 e 19,6 g CQO. L⁻¹.d⁻¹, o reator intermitente apresentou uma % de remoção de matéria orgânica (77%), superior ao reator contínuo (76%). E para as cargas de 38,2 e 26 g CQO. L⁻¹.d⁻¹, o reator intermitente apresentou uma % de remoção de matéria orgânica (72%), superior ao reator contínuo (65%). O reator intermitente apresentou um potencial de produção de biogás mais elevado do que o reator contínuo, bem como uma maior formação de ácidos orgânicos voláteis. O reator intermitente apresentou uma % de metanização para o ciclo total de 43,2% e o reator contínuo apresentou uma % de metanização de 10,6%. O reator intermitente apresentou uma % de metanização no período de alimentação de 22% e no período de repouso 21,2%. O reator intermitente apresentou uma concentração média de ácidos orgânicos voláteis de 3433,81 mg/L enquanto o reator contínuo apresentou uma concentração de ácidos orgânicos voláteis de 1817,61 mg/L. O reator intermitente apresentou uma maior % de género Syntrophomas do que o reator contínuo.

Com os resultados obtidos conclui-se genericamente que o reator intermitente apresentou um melhor funcionamento que o reator contínuo, no entanto funciona pior relativamente a outros ciclos publicados na literatura.

keywords

UASB, Dairy, Milk, Anaerobic, UpFlow.

abstract

In the industrial context, the UASB reactors are a technology used for the treatment of types of effluents.

The objective of this work was to compare intermittent operation with continuous operation of UASB reactors in treating dairy effluent, and especially with an intermittent operation with cycle times than those that have been published. Beyond this general objective, this work intended to investigate the efficiency of wastewater treatment system in continuous and intermittent operation for the removal of organic matter and production potential of recoverable byproducts such as methane or volatile organic acids.

Three UASB reactors were used, two operated in intermittent mode and one operated in continuous mode. The reactors had a volume of 6 liters and operated at a constant mesophilic temperature (38 °C). The feeding was prepared to simulate an effluent from dairy industry. The operation cycle used was 168 hours (96h feeding+72h non-feeding). Initially the load was 22,9 g COD.L⁻¹.d⁻¹ in intermittent reactors and 19,6 g COD.L⁻¹.d⁻¹ at the continuous reactor for 65 days, after the reactors had been stopped for a period of 47 days, they went back into operation with a load of 22,9 g COD.L⁻¹.d⁻¹ in intermittent reactors and 19,6 g COD.L⁻¹.d⁻¹ at the continuous reactor for 11 days, after which the load changed to 38,2 g COD. L⁻¹.d⁻¹ in the intermittent reactors and 26 g COD.L⁻¹.d⁻¹ in continuous reactor for 11 days. Analyses were performed to characterize the biomass by molecular techniques.

For loads of 22,9 and 19,6 g COD. L⁻¹.d⁻¹, the intermittent reactors had an % removal of organic matter (77%), higher than the continuous reactor (76%). And for loads of 38,2 and 26 g COD. L⁻¹.d⁻¹, the intermittent reactors had an % removal of organic matter (72%), higher than the continuous reactor (65%). The intermittent reactors had an biogas production potential higher than the continuous reactor and a higher formation of volatile organic acids. The intermittent reactor presented a methanisation % to 43,2% of total cycle and continuous reactor presented 10,6% of methanisation. The intermittent reactor presented a methanisation % in the feeding period 22% and in the feedless period 21,2%.

The intermittent reactors showed an average concentration of volatile organic acids of 3433.81 mg/L while the continuous reactor showed a concentration of volatile organic acids of 1817.61 mg/L. The intermittent reactor showed greater Syntrophomas % than continuous reactor.

From these results we conclude that the intermittent reactors generally have better operation than continuous reactor, however worse works for other cycles published in the literature.

Índice

Agradecimentos

Resumo

Abstract

Índice Geral

Índice de Figuras

Índice de Tabelas

1	Introdução.....	11
1.1	Enquadramento	11
1.2	O tratamento das águas residuais.....	12
1.3	A indústria de laticínios	14
1.4	Caraterização do setor industrial de laticínios em Portugal.....	15
1.5	Os efluentes da indústria de laticínios	17
2	Tratamento Anaeróbio.....	22
2.1	Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios	22
2.2	O processo de digestão anaeróbia	23
2.2.1	Hidrólise	25
2.2.2	Acidogénese ou fermentação.....	26
2.2.3	Acetogénese.....	26
2.2.4	Metanogénese	27
3	Digestão anaeróbia de efluentes de laticínios	30
3.1	Fatores de influência na digestão anaeróbia	31
3.1.1	Temperatura.....	31
3.1.2	Necessidades nutricionais.....	33

3.1.3	pH, AOV's e Alcalinidade.....	34
4	Tecnologias utilizadas no tratamento anaeróbio	37
5	Reatores UASB	40
6	Objetivos deste trabalho	50
7	Metodologia e Sistema Experimental	51
8	Resultados e Discussão	58
9	Conclusão e Sugestões Futuras	81
10	Referências Bibliográficas.....	83
11	Anexos	89

Índice de Figuras

Figura 1- Evolução da produção e unidades de exploração no setor dos laticínios, em Portugal	15
Figura 2- Produtos láteos produzidos no ano de 2005, em Portugal (INE, 2007 ^a). 16	
Figura 3- Etapas da produção de leite para consumo (adaptado de Nadais, 2002) 19	
Figura 4- Representação esquemática das etapas constituintes da digestão anaeróbia, adaptada de Demirel e Scherer (2008), O’Flaherty et al (2006) e Pavlostathis e Giraldo-Gomez (1991). Os números representam os grupos microbiológicos envolvidos (ver Legenda)	24
Figura 5- Sequência de tratamento utilizados em águas residuais de indústrias de laticínios.....	38
Figura 6- Representação esquemática de um reator UASB	40
Figura 7- Reatores UASB utilizados no trabalho experimental	51
Figura 8- Valores de CQO médios à entrada e à saída no reator intermitente com uma carga de 22,9 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹	62
Figura 9- Valores de CQO médios à entrada e à saída no reator intermitente com uma carga de 38,2 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹	62
Figura 10- Valores de CQO médios à entrada e à saída no reator contínuo com uma carga de 19,6 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹	62
Figura 11- Valores de CQO médios à entrada e à saída no reator contínuo com uma carga de 26 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹	63
Figura 12- Biogás acumulado num ciclo do reator intermitente e do reator contínuo (cargas de 22,9 e 19,6 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ , nos dias 73-80 do trabalho experimental) ...	64
Figura 13- Percentagem de metanização obtida no ciclo total para o reator intermitente e para o reator contínuo (cargas de 22,9 e 19,6 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ , nos dias 73-80 do trabalho experimental).....	66
Figura 14- Percentagem de metanização obtida no reator intermitente (cargas de 22,9 e 19,6 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ , nos dias 73-80 do trabalho experimental).....	66
Figura 15- Ácidos orgânicos voláteis médios no efluente do reator intermitente e do reator contínuo (cargas de 22,9 e 19,6 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	68

Figura 16- Ácidos orgânicos voláteis no efluente do reator intermitente (carga de 22,9 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹).....	68
Figura 17- Ácidos orgânicos voláteis no efluente do reator contínuo (carga de 19,6 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹).....	69
Figura 18- Ácidos orgânicos voláteis formados no reator intermitente nos dias 0, 2 e 4 do ciclo (carga de 22,9 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	70
Figura 19 - Ácidos orgânicos voláteis formados no reator contínuo nos dias 0, 2 e 4 (carga de 19,6 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	71
Figura 20- Percentagem média dos ácidos orgânicos voláteis no efluente do reator intermitente e do reator contínuo (cargas de 22,9 e 19,6 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)	72
Figura 21- Valores de SST e SSV médios no efluente do reator intermitente com uma carga de 22,9 g CQO. L ⁻¹ .d ⁻¹	74
Figura 22- Valores de SST e SSV médios no efluente do reator intermitente com uma carga de 38,2 g CQO. L ⁻¹ .d ⁻¹	74
Figura 23- Valores de SST e SSV médios no efluente do reator contínuo com uma carga de 19,6 g CQO. L ⁻¹ .d ⁻¹	75
Figura 24- Valores de SST e SSV médios no efluente do reator contínuo com uma carga de 26 g CQO. L ⁻¹ .d ⁻¹	75
Figura 25- Perfil de microrganismos obtido no reator intermitente	76
Figura 26- Perfil de microrganismos obtido no reator contínuo	77

Índice de Tabelas

Tabela 1- Classes de constituintes numa água residual	13
Tabela 2- Caraterísticas médias de efluentes de indústrias de laticínios (adaptado de Nadais 2002)	20
Tabela 3- Gamas de temperatura para a digestão anaeróbia (Lettinga et al.,2001)	32
Tabela 4- Vantagens e desvantagens dos reatores UASB	43
Tabela 5- Valores de percentagem de metanização obtidos (Nadais et al., 2005)	47
Tabela 6- Condições de funcionamento dos reatores relativamente ao estudo efetuado por (Coelho 2006)	48
Tabela 7- Condições de operação dos reatores durante o período de alimentação	52
Tabela 8- Caraterísticas do leite meio gordo utilizado na alimentação	53
Tabela 9- Métodos utilizados nas análises físico-químicas	55
Tabela 10 - Períodos e respetivas operações aplicadas nos reatores	57
Tabela 11- Amostras de biomassa retiradas	57
Tabela 12 - Resultados médios obtidos nos dois reatores, para os vários parâmetros físico-químicos com cargas de 22,9 (reator intermitente) e 19,6 (reator contínuo) g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹	58
Tabela 13- Resultados médios obtidos nos dois reatores, para os vários parâmetros físico-químicos com cargas de 38,2 (reator intermitente) e 26 (reator contínuo) g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹	59

Lista de Abreviaturas

Reator UASB- Upflow anaerobic sludge blanket reactor

AGCL- Ácidos gordos de cadeia longa

AOV's- Ácidos orgânicos voláteis

ANIL- Associação Nacional da Indústria de Laticínios

INAG- Instituto Nacional da Água

INE – Instituto Nacional de Estatística

CQO_t – Carência química de oxigénio total

CQO_s – Carência química de oxigénio solúvel

CBO – Carência bioquímica de oxigénio

SST – Sólidos suspensos totais

SSV – Sólidos suspensos voláteis

Degradação Anaeróbia de Efluentes de Laticínios em Reatores UASB

TRH- Tempo de retenção hidráulico

Ac – Ácido acético

Pr – Ácido propiónico

i-but – Ácido i-butírico

n-but – Ácido n-butírico

i-val – Ácido i-valérico

n-val – Ácido n-valérico

Cap – Ácido capróico

1 Introdução

1.1 Enquadramento

A qualidade de vida e a saúde humana são dois fatores primordiais para a sociedade. Hoje em dia é visível o esforço que as populações fazem para se distanciarem de zonas que sejam poluídas.

Atualmente é notório o lugar de destaque que o meio ambiente ocupa numa sociedade, sendo inquestionável que deva existir uma prevenção relativa ao impacto da atividade antropogénica. O uso dos recursos existentes por parte do Homem, e a sua consequente transformação para benefício próprio, traz ao meio envolvente consequências nefastas. Neste âmbito, torna-se imprescindível uma consciencialização sobre o estado do planeta e as principais fontes de poluição, assim como o tratamento dos resíduos produzidos independentemente do estado final da matéria desses resíduos- sólida, líquida ou gasosa. Esse tratamento é não só uma obrigação para com as gerações presentes, mas também para as gerações futuras. Se não tiverem tratamento, todos os resíduos são prejudiciais.

No que respeita aos recursos hídricos, é importante preservar e manter a qualidade da água para possibilitar o equilíbrio natural dos ecossistemas.

É imprescindível a implementação de tratamentos eficazes que ofereçam resposta à grande carga de poluentes que existe sobre os recursos hídricos. Se a água residual largada no meio ambiente não sofrer qualquer tipo de tratamento, a quantidade de agentes poluentes descarregados no meio recetor, pode ser maior que a capacidade natural de regeneração desse mesmo meio. Neste caso, os poluentes vão contaminar os lençóis freáticos e consequentemente solos, águas e todo o meio envolvente inclusive a fauna e a flora do meio natural e também o Homem. Este é um problema de escala planetária, devido ao crescimento populacional e económico, e por isso são vitais alternativas para a sua resolução.

A nível mundial, um dos setores maioritariamente responsáveis pela utilização e poluição da água é o setor industrial, havendo uma elevada captação de água bem como a geração de grandes volumes de efluentes.

Quanto às atividades industriais, o setor alimentar destaca-se com um grande consumo de água e uma grande geração de efluentes por unidade produzida, para além de gerar também um grande volume de lamas nas estações de tratamento. A indústria de laticínios constitui uma fração importante da indústria alimentar e contribui significativamente para a poluição dos meios recetores, sendo portanto necessário e obrigatório o tratamento prévio dos seus efluentes líquidos antes da descarga final.

É normalmente mais rentável sob o ponto de vista económico e ambiental prevenir a degradação e a poluição do que tratar após lançamento no meio recetor. Frequentemente, os tratamentos da poluição de fim de linha apenas transferem frequentemente a poluição de um meio para outro e são muitas vezes dispendiosos, e como tal já não são aceites como uma solução permanente. É cada vez mais importante aliar o tratamento a uma valorização do efluente/resíduo, quer a nível energético quer na produção de materiais com aplicações variadas.

1.2 O tratamento das águas residuais

Segundo o INAG (Instituto Nacional da Água), o objetivo do tratamento de águas residuais, é proteger o ambiente dos efeitos nefastos das descargas das águas residuais urbanas e das águas residuais de determinados setores industriais, através da fixação de critérios para o processo de recolha, tratamento e descarga das mesmas.

Na atualidade o tratamento de águas residuais foca-se em vários componentes, cada um por diferentes razões como está apresentado na Tabela 1 (Crites e Tchobanoglous, 1998):

Tabela 1-Classes de constituintes numa água residual

Contaminantes	Razão da Importância
Sólidos suspensos	Os sólidos suspensos podem levar ao desenvolvimento de depósitos de lama e condições anaeróbias quando a água não tratada é descarregada no meio aquático.
Compostos orgânicos biodegradáveis	Compostos principalmente de proteínas, açúcares e gorduras, são medidos em termos de CBO (carência bioquímica de oxigénio) e CQO (carência química de oxigénio). Se descarregados sem tratamento no meio, a sua degradação pode levar à depleção do oxigénio dissolvido na água.
Organismos Patogénicos	Estes organismos podem disseminar doenças como por exemplo a cólera, febre tifoide, hepatite infecciosa entre outras.
Nutrientes	Quando descarregados para o meio aquático, estes nutrientes podem provocar eutrofização. Quando descarregados em quantidades excessivas nos solos, podem poluir as águas subterrâneas.
Poluentes prioritários	Compostos orgânicos e inorgânicos selecionados na base da sua conhecida ou suspeita carcinogenicidade, mutagenicidade, teratogenicidade ou alta toxicidade.
Compostos orgânicos refratários	Estes compostos orgânicos tendem a resistir a métodos de tratamento convencionais.
Metais pesados	Os metais pesados são normalmente adicionados às correntes de água residual devido a atividades comerciais e industriais e podem ter de ser removidos desta se a sua quantidade exceder certos limites. Mesmo a baixas concentrações prejudicam o meio aquático, devido aos efeitos tóxicos que provocam. Têm potencial carcinogénico, mutagénico e teratogénico.

1.3 A indústria de laticínios

Atualmente, as indústrias de laticínios representam um dos maiores setores mundiais da indústria de produção alimentar. Segundo a Associação Nacional da Indústria de Laticínios (ANIL), a produção de leite mundial no ano de 2011 cresceu em 3,2% ou em 22,6 milhões de toneladas relativamente a 2010 (16,3 milhões de toneladas). Em 2012 e 2013 está previsto um crescimento da produção de leite entre 20 a 22 milhões de toneladas.

A importância do leite a nível mundial não é de hoje, desde tempos imemoriais o leite tem sido um alimento essencial na alimentação humana.

O leite é considerado o primeiro alimento humano e é o único alimento que reúne todos os ingredientes necessários à subsistência. É simultaneamente um produto e uma matéria-prima de imensa versatilidade.

Nas indústrias de laticínios, para além de se proceder à recolha e tratamento de leite para consumo, faz-se simultaneamente a produção de vários produtos derivados do leite, isto é, grande parte do volume de leite processado nas indústrias de laticínios tem como destino a produção de leite e natas para consumo, iogurtes e outros leites acidificados, bebidas à base de leite e outros produtos frescos, sendo o restante utilizado no fabrico de queijos, manteigas, leite em pó e soro. A principal matéria-prima é o leite de vaca.

O leite de vaca contém gorduras, açúcar, proteínas, vitaminas, minerais e possui um reduzido valor calórico. Com esta riqueza nutricional o leite perfila-se como um alimento altamente nutritivo e dos mais complexos e mantém viva a conclusão já registada por Hipócrates, de que o “leite é um alimento muito próximo da perfeição”. De entre os produtos naturais é o que apresenta uma maior concentração de cálcio.

1.4 Caracterização do setor industrial de laticínios em Portugal

Em Portugal, tem-se verificado uma grande modernização no setor de laticínios nos últimos anos. O número de explorações tem diminuído, passando das explorações familiares para explorações centralizadas e com um aumento do rendimento em leite (Figura 1).

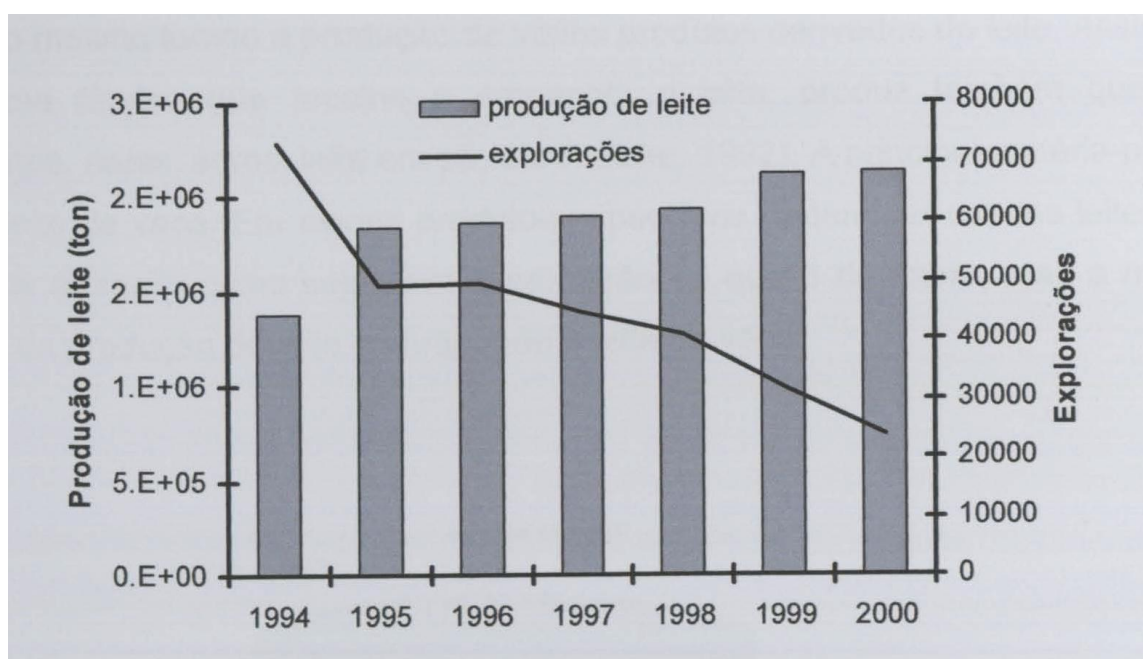


Figura 1- Evolução da produção e unidades de exploração no setor dos laticínios, em Portugal

Em 1993, existiam em Portugal cerca de 84000 produtores de leite. Em 2010 restavam apenas 8400.

Ao longo das décadas, a desistência de produtores foi compensada pelo aumento de dimensão das explorações que permaneceram e da produtividade por animal. Contudo em 2008 a situação alterou-se, registando-se quebras na produção de leite em Portugal, devido às dificuldades dos produtores.

Dados do Instituto Nacional de Estatística (INE), estimam que em 2010 terá ocorrido a importação de 353.417 toneladas de leite no valor de 462 milhões de euros. No sentido inverso, Portugal terá exportado 317.448 toneladas, no valor de 269 milhões de euros. Apesar das exportações quase equilibrarem as importações em quantidade, regista-se um saldo negativo de 193 milhões de euros.

Verifica-se a partir da Figura 2 que a grande parcela da produção nacional de leite é direcionada para a produção de leite para consumo, com cerca de 89% de todo o leite produzido. A seguir ao leite, os produtos mais importante são os queijos e os iogurtes.

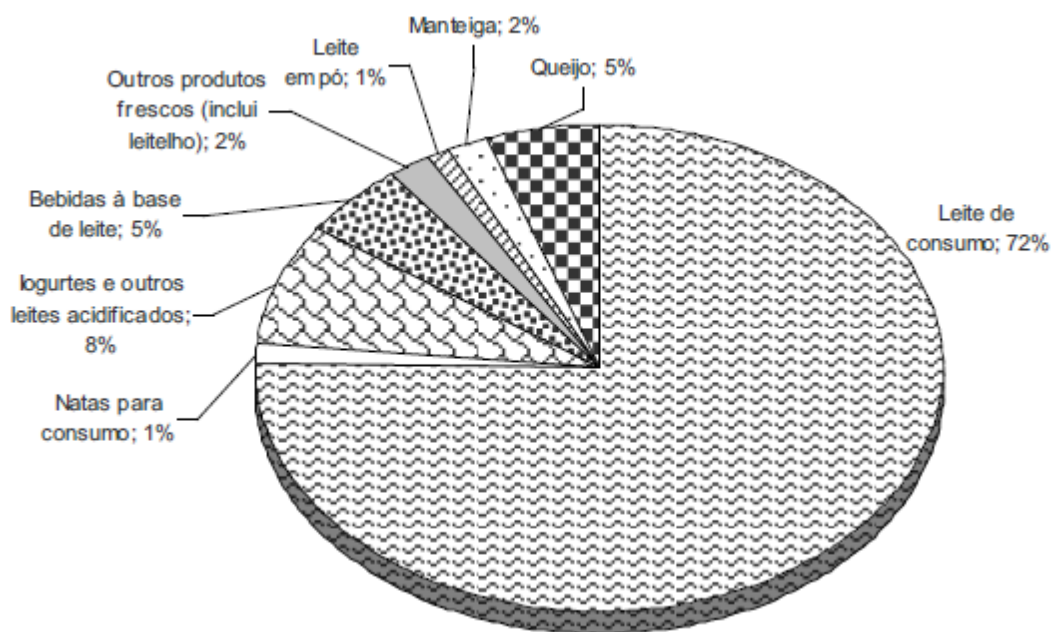


Figura 2- Produtos lácteos produzidos no ano de 2005, em Portugal (INE, 2007^a)

No mercado nacional tem-se verificado um aumento do consumo *per capita* de leite e restantes laticínios.

Devido às várias aplicações do leite e às diferenças nos processos industriais utilizados por cada empresa do setor é difícil quantificar a razão entre o

volume de efluentes líquidos e o volume de leite processado, havendo no entanto coeficientes gerais.

1.5 Os efluentes da indústria de laticínios

Os efluentes da indústria de laticínios são compostos por quantidades variáveis de leite diluído e materiais sólidos flutuantes originados de diversas fontes, como detergentes, desinfetantes, lubrificantes e esgoto doméstico.

A quantidade e a carga poluente das águas residuais das indústrias de laticínios variam bastante, sendo influenciadas por diversos fatores, tais como:

- Processos industriais utilizados;
- Volume do leite processado;
- Condições e tipo de equipamentos utilizados;
- Quantidade de água utilizada nas operações de limpeza e no sistema de refrigeração;
- Medidas de redução do volume de efluente;
- Controlo exercido sobre as descargas de resíduos;
- Atitude de gestão em relação à gestão ambiental de todo o processo. (Machado et al, 2002)

Os efluentes das indústrias de laticínios têm elevados níveis de CQO, CBO, óleos, gorduras, azoto e fósforo, o que leva a que sejam classificados como efluentes complexos.

Por ser uma indústria alimentar além do processo de tratamento e transformação do leite, a indústria de laticínios acarreta ainda necessidades de medidas acrescidas de higienização gastando assim mais recursos hídricos em cada um dos processos necessários. Por isso medidas que atuem num sentido de controlo

ou da eficiência do consumo de água são essenciais. Por exemplo, o uso das águas finais de lavagem de um ciclo de limpeza como primeiras águas de lavagem de um ciclo posterior. (Nadais, 2002)

Durante os vários processos que dão origem à produção de leite para consumo, ocorre produção de efluentes. Estes processos estão ilustrados na Figura 3.

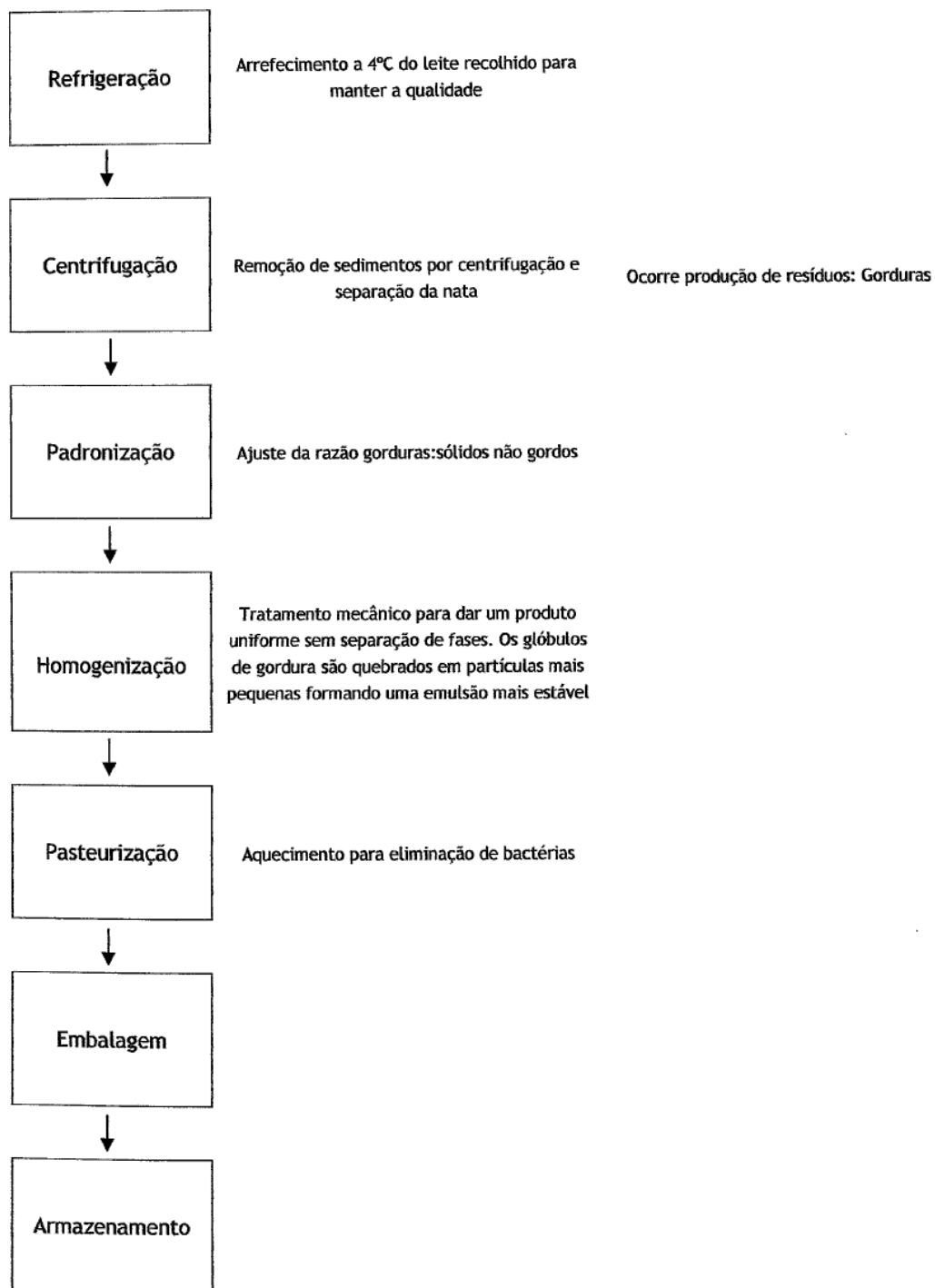


Figura 3- Etapas da produção de leite para consumo (adaptado de Nadais, 2002)

Na sua maioria, os soros, gorduras, restos de leite e nata são os efluentes gerados no próprio processo. A estes efluentes, juntam-se os efluentes resultantes das limpezas de equipamentos. As lavagens dos equipamentos ocorrem com muita

frequência, dado esta indústria ser uma indústria alimentar e por isso necessitar de ter um grande grau de higiene na sua operação.

Na Tabela 2 é apresentado um resumo de valores caraterísticos de concentração dos diferentes componentes em águas residuais de indústria de laticínios.

Tabela 2- Caraterísticas médias de efluentes de indústrias de laticínios (adaptado de Nadais 2002)

Parâmetro	Valor (desvio padrão)	Nº de referências usadas para o cálculo da média
CQO (mg/L)	6709(7862)	18
CBO₅ (mg/L)	2169(1020)	13
pH	8,6 (1,3)	7
SSV (mg/L)	308 (354)	3
SST (mg/L)	886 (616)	11
P (mg/L)	32 (44)	7
N (mg/L)	85 (61)	4
Óleos e gorduras (mg/L)	520 (379)	8
Alcalinidade (mg CaCO₃/L)	476 (249)	2
T (°C)	29 (4)	3
Consumo de água (m³/m³ leite processado)	3,62 (1,9)	5
Caudal de efluente (m³/ton leite processado)	154,63 (217)	2

Através da reciclagem direta e reutilização dos componentes do efluente, um bom controlo do processo e boas práticas de gestão é possível prevenir e reduzir a poluição causada pelas águas residuais.

Como exemplo de boas práticas, Nadais, (2002), refere a utilização das águas finais de lavagem como primeiras águas de lavagem do ciclo de lavagem posterior e a recuperação da soda usada como agente de limpeza, o que pode diminuir o consumo de água até 50% e o consumo de energia até 60%.

2 Tratamento Anaeróbio

No tratamento anaeróbio, são utilizadas bactérias anaeróbias para a decomposição das substâncias orgânicas presentes no efluente, transformando-as em metano e dióxido de carbono, na ausência de oxigênio.

2.1 Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbios

Atualmente, os sistemas de tratamento anaeróbio apresentam uma grande aplicabilidade. As diversas características favoráveis destes sistemas de tratamento, como o baixo custo, simplicidade operacional e baixa produção de sólidos, têm contribuído para a colocação destes sistemas em posição de destaque, principalmente quando se utilizam reatores UASB.

Face aos processos aeróbios, as vantagens do tratamento anaeróbio são bem significativas, comparativamente com as desvantagens (Lettinga et al, 1980; Oltholf e Oleszkiewicz, 1983; Van Lier et al, 1997; Razo-Flores et al, 1997):

- Não há necessidade de fornecer oxigênio ao sistema, o que implica uma poupança de energia.
- As necessidades em nutrientes são muito menores (até 10 vezes menos).
- Para a mesma carga aplicada, a produção de lamas em excesso é muito menor (cerca de 5 vezes menos), o que implica grandes poupanças, dado que o custo de deposição das lamas é hoje um dos maiores custos das estações de tratamento de efluentes.
- Os processos anaeróbios produzem poucas lamas, e as lamas produzidas em excesso têm boas características para utilização como condicionadores de solos, favorecendo a sustentabilidade de todo o processo.
- Um dos produtos finais da digestão anaeróbia é o metano, um gás que pode funcionar como fonte de energia renovável. O processo de digestão anaeróbia pode

funcionar simultaneamente como um processo de tratamento de água e de produção de energia, devido à produção de metano.

- O processo de digestão anaeróbia permite degradar compostos que são tóxicos para os processos aeróbios.
- A digestão anaeróbia pode suportar cargas muito elevadas comparativamente aos processos aeróbios, sendo o volume de reator anaeróbio muito menor para a mesma carga a tratar.
- A biomassa anaeróbia tem a capacidade de manter a sua atividade após longos períodos sem operar (meses), o que pode ser importante em indústrias sazonais.
- Os sistemas anaeróbios apresentam tolerância às condições ambientais adversas, tais como a baixa temperatura e a presença de tóxicos.
- Os processos anaeróbios são relativamente eficientes na remoção de matéria orgânica, principalmente em regiões de clima quente.
- Os sistemas anaeróbios ocupam pequenas áreas e têm operação simples.

Relativamente às desvantagens, citam-se as seguintes (Chernicharo,1997):

- Elevado intervalo de tempo para a partida do sistema sem inoculação.
- Baixa capacidade de tolerar cargas tóxicas.
- Complexidade da bioquímica e da microbiologia da digestão anaeróbia.
- Possibilidade de geração de maus odores.
- Necessidade da etapa de pós-tratamento para atingir parâmetros estabelecidos pela legislação ambiental.
- Menor eficiência de remoção do que nos processos aeróbios.

2.2 O processo de digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é a degradação biológica de material, por um sistema microbiano complexo, na ausência de oxigénio livre. Durante o processo, a matéria orgânica é convertida, principalmente, a metano, dióxido de carbono e material celular. O azoto não utilizado para crescimento é geralmente libertado.

Este processo pode ser dividido em 4 etapas, como se verifica na Figura 4: a hidrólise, a acidogénese ou fermentação, a acetogénese e a metanogénese.

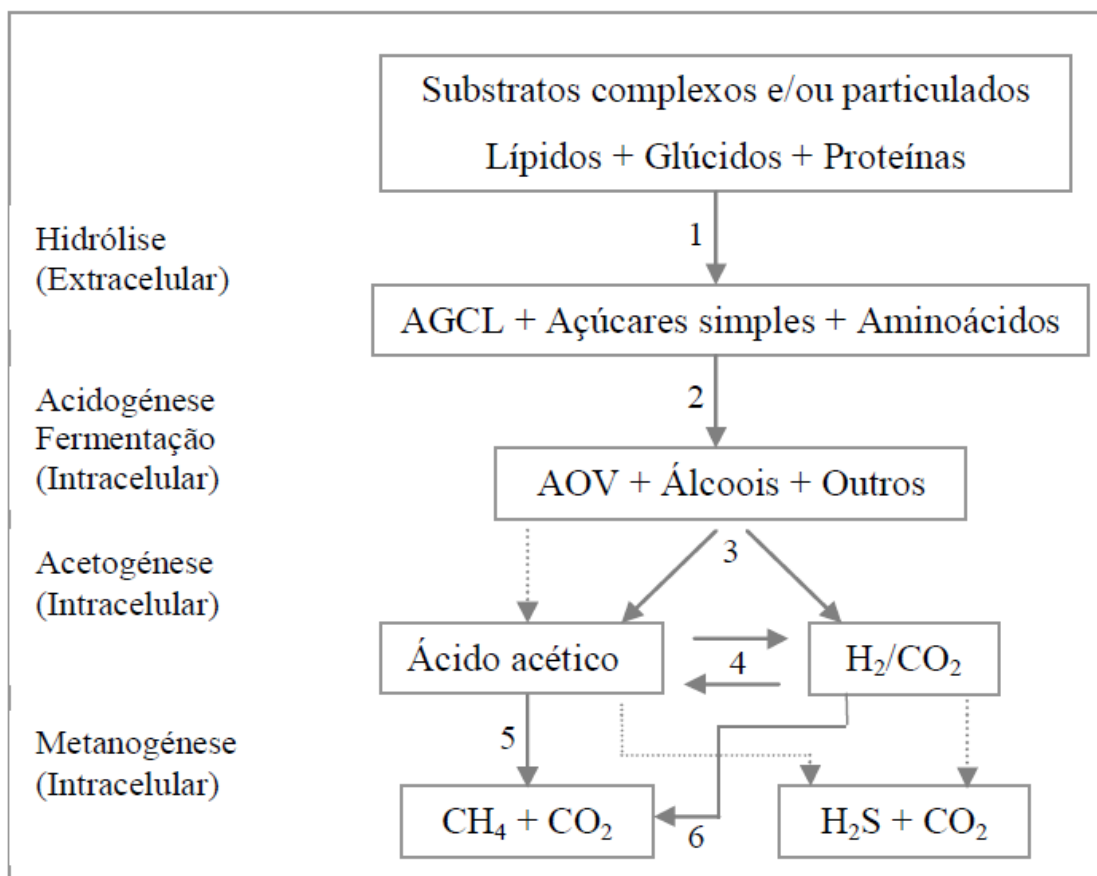


Figura 4- Representação esquemática das etapas constituintes da digestão anaeróbia, adaptada de Demirel e Scherer (2008), O’Flaherty et al (2006) e Pavlostathis e Giraldo-Gomez (1991). Os números representam os grupos microbiológicos envolvidos (ver Legenda)

Legenda:

- 1- Bactérias hidrolíticas
- 2- Bactérias acidogénicas/fermentativas
- 3- Bactérias acetogénicas produtoras obrigatórias de hidrogénio (H₂)
- 4- Bactérias homoacetogénicas (redutoras e oxidantes)
- 5- Metanogénicas acetoclásticas

6- Metanogénicas hidrogenofílicas

Setas a tracejado- ação das bactérias sulfato-redutoras

Resumindo, a digestão anaeróbia é constituída por um conjunto de reações biológicas que são muito variadas mas em estreita ligação. A estabilidade entre os comportamentos cinéticos destas diferentes reações é responsável pela manutenção do ecossistema completo.

2.2.1 Hidrólise

O primeiro passo na digestão anaeróbia é a hidrólise. Neste passo dá-se a degradação de moléculas grandes ou insolúveis em outras mais pequenas, e logo mais suscetíveis de sofrer fermentação. Este processo ocorre com a interferência das denominadas exo-enzimas extra celulares, que são excretadas pelas bactérias fermentativas.

As enzimas extracelulares são libertadas para o exterior das células para quebrarem os polímeros em moléculas mais pequenas. A superfície específica e o tipo de substrato afetam a velocidade da hidrólise.

Os substratos particulados são em geral, um conglomerado de um grande número de materiais diferentes e são por vezes, agrupados em hidratos de carbono, proteínas e lípidos.

Os hidratos de carbono são facilmente hidrolisados e convertidos em monómeros de açúcares facilmente fermentáveis (Breure e Van Andel, 1987).

As proteínas, que são polímeros normalmente solúveis, são degradadas mais lentamente que os hidratos de carbono simples, pelas proteases extra celulares originando péptidos que atravessam a membrana celular, e que são convertidos em aminoácidos pelas peptidases intracelulares.

Os lípidos são hidrolisados pelas esteases que separam os ácidos gordos dos outros constituintes (açúcares, glicerol, ácido fosfórico, etc).

A hidrólise é necessária pois as bactérias têm baixa capacidade para assimilar material orgânico em forma particulada. A velocidade da hidrólise pode ser a etapa limitante para o processo da digestão anaeróbia.

2.2.2 Acidogénese ou fermentação

A acidogénese é o segundo passo da digestão anaeróbia onde os microrganismos obtêm energia e cujos principais substratos são os AGCL, açúcares simples e os aminoácidos.

Os produtos da hidrólise são conduzidos para o interior da célula das bactérias fermentativas, onde são transformados em compostos orgânicos simples como ácidos gordos voláteis, álcoois. Os principais produtos formados são ácidos: acético, propiónico, isobutírico, n-butírico, iso-valérico, n-capróico, dióxido de carbono (CO_2), ácido sulfídrico (H_2S) e hidrogénio (H_2), além de novas células bacterianas. Estes produtos são excretados como substâncias orgânicas simples (Andrews, 1971).

Em virtude da grande quantidade de ácidos gerados, essa etapa é denominada fase ácida.

Em geral, a população acidogénica representa cerca de 90% da população bacteriana total nos digestores anaeróbios (Zeikus, 1980).

O número e a diversidade das espécies acidogénicas envolvidas no processo dependem largamente da composição do substrato.

2.2.3 Acetogénese

O terceiro passo na digestão anaeróbia é a acetogénese. Neste passo ocorre a conversão dos produtos da acidogénese em compostos que formam os substratos para produção de metano: acetato, hidrogénio e dióxido de carbono pela ação das

bactérias homoacetogénicas e das bactérias sintróficas, também denominadas produtoras obrigatórias de hidrogénio. As bactérias homoacetogénicas produzem acetato a partir de H_2/CO_2 ou de compostos orgânicos multicarbonados (ex. açúcares).

As bactérias homoacetogénicas apresentam atividades metabólicas, que fazem com que elas por vezes sejam confundidas com as bactérias metanogénicas com quem elas vivem normalmente em simbiose (Bryant et al., 1967, McInerney e Bryant, 1981).

As reações de oxidação do etanol e dos ácidos gordos de cadeia curta são reações termodinamicamente desfavorecidas, a menos que a concentração de H_2 seja muito baixa. As bactérias que utilizam estas reações como fonte de energia devem estar forçosamente num ambiente em que o H_2 desaparece à medida que elas o produzem.

Outros estudos sugerem que a transferência de H_2 entre as espécies bacterianas é um processo particularmente realizado à escala do floco bacteriano ou do biofilme (Guiot et al., 1990; Pauss et al., 1990b). Neste âmbito, a medida da pressão parcial de hidrogénio com o auxílio de sensores situados na fase gasosa, ou mesmo na fase líquida dos reatores, não dá uma indicação precisa da dinâmica da transferência do H_2 entre as espécies (Samson e Guiot, 1990).

Caso haja um acréscimo excessivo da concentração de matéria orgânica, isso pode levar ao aumento da produção de ácidos com consequente queda do pH, podendo vir a prejudicar o desempenho da etapa metanogénica.

2.2.4 Metanogénese

O último passo do processo de digestão anaeróbia é a metanogénese. Nesta etapa é onde grande parte do carbono orgânico utilizado pelas bactérias metanogénicas é transformado em compostos gasosos (metano e dióxido de carbono).

As bactérias metanogénicas são as responsáveis por esta fase do processo de digestão anaeróbia, pois estes microrganismos apresentam baixa taxa de crescimento e são mais suscetíveis a alterações ambientais, como choques de temperatura, oscilações do pH, altas concentrações de ácidos orgânicos e presença de material tóxico no meio reacional.

A metanogénese constitui em muitos casos o passo limitante do processo de digestão anaeróbia (Lawrence, 1971).

Geralmente, a metanogénese é o passo que limita a velocidade do processo de digestão como um todo. As condições do sistema devem satisfazer principalmente aos requisitos das bactérias metanogénicas para uma máxima produção de metano, garantido a estabilidade do processo.

Um dos requisitos para que ocorra a metanogénese, é a proximidade do pH ao ponto neutro (pH=7), entre 6.5 e 7.5.

A formação de CH₄ é conduzida por duas vias metabólicas diferentes, a metanogénese a partir do acetato (microrganismos acetotróficos) e a metanogénese a partir do H₂ e do CO₂ (microrganismos hidrogenotróficos), conforme as Reações 1 e 2:

Metanogénese acetotrófica:



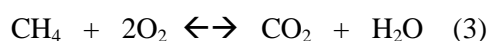
Metanogénese hidrogenotrófica:



Na metanogénese acetotrófica, o acetato é o substrato mais importante para a população metanogénica dentro dos reatores anaeróbios: 65 a 70% do CH₄ produzido provém do acetato (Pavlostathis e Giraldo-Gomez, 1991).

Na metanogénese a partir do H₂ e do CO₂, isto é, na metanogénese hidrogenotrófica, mesmo que esta via metabólica não resulte na estabilização da matéria orgânica (porque o substrato é inorgânico), ela é não mais importante porque os microrganismos metanogénicos autotróficos que a utilizam servem de captadores de H₂ e permitem manter a pressão parcial deste gás a um nível suficientemente baixo para que a acetogénese se torne possível.

A produção de metano em termos de CQO (carência química de oxigénio) pode ser determinada pela Reação 3:



Verifica-se a equivalência de uma mole de CH₄ (22,4 L CH₄ a 0°C e 1 atm) para 2 moles de O₂ (64g de CQO). Sendo assim, a remoção de 1g de CQO equivale à produção de 0,35 L de metano em condições PTN.

A digestão anaeróbia requer interação das bactérias fermentativas e metanogénicas e o sucesso do processo depende de um balanço delicado do sistema ecológico. A etapa de produção de metano não é necessariamente a etapa limitante no processo, pois no caso de compostos complexos a hidrólise assume este papel.

3 Digestão anaeróbia de efluentes de laticínios

Os efluentes de laticínios são considerados como efluentes complexos pois na maioria das vezes a sua composição apresenta várias classes de compostos biodegradáveis, como os hidratos de carbono (sobretudo a lactose), as proteínas (das quais a caseína é a mais abundante) e as gorduras (triglicéridos), nas suas formas solúveis e particuladas, e que estão presentes sob a forma de moléculas de alto peso molecular.

Cada composto biodegradável apresenta diferentes comportamentos e problemas no que respeita à sua degradação anaeróbia.

O principal hidrato de carbono presente nos efluentes de laticínios é a lactose, um dissacarídeo solúvel de glucose e galactose. Foi reportado que a lactose é rápida e completamente degradada em reatores de alta carga (Pavlostathis e Giraldo-Gomez, 1991). É um hidrato de carbono imediatamente disponível para ser fermentado a ácidos orgânicos voláteis e posteriormente a metano.

A presença de lactose nos efluentes pode ainda sofrer uma acidificação a ácido láctico que ocorre descendo o pH e induzindo a precipitação da caseína. Por este motivo existe muitas vezes um valor elevado em sólidos suspensos totais nestes efluentes.

Alguns autores afirmam que como a lactose é um substrato de degradação fácil, a sua presença inibe a produção de enzimas necessárias para a degradação de substratos mais complexos, como proteínas particuladas e ácidos gordos, sendo então os hidratos de carbono degradados em primeiro lugar, e só depois são degradadas as proteínas e lípidos (Yu e Fang, 2001).

As proteínas que se encontram nos efluentes das industriais de laticínios são principalmente caseína (cerca de 80%). Geralmente, as proteínas são hidrolisadas por proteases em polipeptídeos e aminoácidos.

Os lípidos são compostos por glicerol e ácidos gordos. Durante a digestão anaeróbia, os lípidos são primeiro hidrolisados a ácidos gordos de cadeia longa (AGCL), através da catalisação por enzimas extracelulares denominadas lípases

Os ácidos gordos de cadeia longa resultantes são degradados a acetato e hidrogénio via oxidação- β . A degradação dos AGCL ocorre depois de estes serem adsorvidos na parede celular. A adsorção é muito mais rápida que o processo de biodegradação (Nadais, 2002).

3.1 Fatores de influência na digestão anaeróbia

Uma vez que os processos anaeróbios são suscetíveis a mudanças ambientais, é necessário um controlo adequado dos fatores que afetam as interações entre os microrganismos envolvidos, para garantir um bom desempenho dos reatores anaeróbios. Os fatores ambientais mais importantes na digestão anaeróbia são a temperatura, o pH, a alcalinidade, os ácidos voláteis e a presença de nutrientes.

3.1.1 Temperatura

A temperatura é um dos mais importantes fatores ambientais, uma vez que influencia os processos biológicos de diferentes maneiras. Entre os principais efeitos da temperatura incluem-se as alterações na velocidade do metabolismo das bactérias no equilíbrio iónico e na solubilidade dos substratos, principalmente de lípidos.

Existem três gamas de temperaturas que são consideradas quando se refere a atividade microbiana. Essas três gamas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3- Gamas de temperatura para a digestão anaeróbia (Lettinga et al.,2001)

Gama	Intervalo de temperatura	Máximo de atividade
Psicrófila	<20°C	n.d.
Mesófila	20-45°C	30-40°C
Termófila	>45°C	50-60°C

A temperatura também afeta a fração de sólidos orgânicos que podem ser metabolizados no processo de digestão anaeróbia. A fração digerida diminui consideravelmente com a temperatura, podendo ser atribuída a uma baixa taxa de hidrólise, levando a que as grandes partículas sólidas não sejam separadas. Apesar disso, é possível que a matéria orgânica particulada seja incorporada nas lammas através da adsorção, decantação ou floculação (Van Haandel e Lettinga, 1994).

Os microrganismos metanogénicos apresentam um crescimento máximo na gama mesófila, para temperaturas entre 30°C e 40°C e na gama termófila entre 50°C e 60°C.

Em grande parte dos casos, a gama de temperatura utilizada é a mesófila, pois na gama acima, termófila surge um aumento dos índices de toxicidade dos organismos metanogénicos, maior instabilidade do sistema, maiores problemas com espumas e odores e custos energéticos mais elevados. Já na gama abaixo, psicrófila, é importante providenciar tempos de retenção hidráulicos e celulares maiores de modo a obter as mesmas eficiências que se obtêm na gama mesófila (Grady et al, 1999; Hwu, 1997).

3.1.2 Necessidades nutricionais

Como normalmente a metanogénese é a etapa limitante do processo de degradação anaeróbia, é importante satisfazer as necessidades nutricionais deste grupo trófico, de modo a assegurar a estabilidade e eficiência do processo.

As necessidades nutricionais são relativamente pequenas, pois nos processos de digestão anaeróbia os rendimentos bacterianos são relativamente baixos.

Se houver limitação de nutrientes, o crescimento é deficiente, embora tenha sido demonstrado que, mesmo nessas condições, pode ocorrer uma significativa redução da carga poluente, o que pode ser interessante na perspetiva da redução da carga poluente (Lettinga, 1995).

As necessidades nutricionais são satisfeitas com o fornecimento de todos os ingredientes que são essenciais para o crescimento dos microrganismos, nomeadamente macro e micronutrientes.

O azoto (N) e o fósforo (P) são os nutrientes essenciais para todos os processos biológicos. A quantidade de N e P, em relação à matéria orgânica presente expressa como CQO, por exemplo, depende da eficiência dos microrganismos em obter energia para síntese, a partir das reações bioquímicas de oxidação do substrato orgânico. A baixa velocidade de crescimento dos microrganismos anaeróbios, comparados aos aeróbios, resulta em menor requisito nutricional. Em geral, admite-se que a relação de concentração CQO:N:P de 500:5:1 é suficiente para satisfazer às necessidades de macronutrientes dos microrganismos anaeróbios.

O enxofre (S) também é considerado um dos nutrientes essenciais para a metanogénese. Geralmente, a concentração deste elemento deve ser da mesma ordem de grandeza ou ligeiramente superior à de fósforo.

Dentre os micronutrientes considerados essenciais, destacam-se o ferro, o cobalto, o níquel e o zinco.

3.1.3 pH, AOV's e Alcalinidade

A interação entre os fatores pH, AOV's e a alcalinidade deve ser favorável para assegurar, quer a manutenção do equilíbrio do sistema anaeróbio quer para o crescimento ótimo dos microrganismos.

Como em quase todas as operações bioquímicas, o pH tem um significativo impacto no desempenho do processo anaeróbio, com a atividade a diminuir assim que o pH se desvia dos valores ótimos. O pH afeta o metabolismo, especificamente a utilização de fontes de carbono e energia, as reações de síntese, a produção de metabolitos extracelulares. Além disso a morfologia e a estrutura, também são afetadas com consequências para os fenómenos de adesão e floculação, (Sakharova e Rabotnova, 1976) aspetos de crucial importância nos digestores anaeróbios.

O pH também afeta a atividade das bactérias acidogénicas, no entanto o efeito é menos significativo e afeta principalmente a natureza dos seus produtos. Uma descida do valor do pH aumenta a produção de ácidos gordos voláteis de maior peso molecular, particularmente ácido butírico e propiónico, à custa do ácido acético (Grady et al, 1999).

Uma elevada taxa de metanogénese ocorre somente quando o pH se mantém próximo do valor neutro. Um pH menor que 6.3 ou maior que 7.8, provoca uma diminuição da taxa de metanogénese (Van Haandel e Lettinga, 1994).

Devido à sensibilidade dos microrganismos metanogénicos ao pH, e associando o facto de os ácidos orgânicos voláteis serem intermediários na estabilização da matéria orgânica, pode resultar numa resposta inconstante a uma diminuição do pH. A instabilidade pode ser provocada por uma elevada carga alimentada ao reator, que resulta num aumento da produção de ácidos orgânicos voláteis pelas bactérias acidogénicas.

Caso a taxa de produção de ácidos orgânicos voláteis exceda a taxa máxima de utilização de ácido acético e H_2 pelos microrganismos metanogénicos, os ácidos orgânicos em excesso começam a acumular-se, baixando o pH. Valores de pH baixos reduzem a atividade dos microrganismos metanogénicos, diminuindo

consequentemente a taxa de utilização de ácido acético e H_2 , causando uma maior acumulação de ácidos orgânicos voláteis e uma diminuição no valor de pH. Se não se corrigir esta situação, há uma queda abrupta do pH, uma acumulação de ácidos orgânicos voláteis de alto peso molecular e o fim da atividade metanogénica.

Os reagentes químicos mais usados para ajustar o pH são o bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, amónia e hidróxido de potássio ou sódio. No entanto, o que é normalmente utilizado é o bicarbonato de sódio devido ao seu impacto duradouro e ao seu potencial de toxicidade baixo.

A alcalinidade é a capacidade de neutralizar ácidos sem perturbar de forma extrema as atividades biológicas.

Outro parâmetro de controlo importante é a alcalinidade.

Na monitorização de reatores anaeróbios, a verificação sistemática da alcalinidade torna-se tão ou mais importante que a avaliação do pH. Isto deve-se à escala logarítmica do pH, pois pequenas reduções deste parâmetro implicam uma maior alcalinidade.

A alcalinidade elevada não significa que o pH seja também elevado, mas sim que o sistema apresenta altas concentrações de espécies alcalinas e que em função disso apresenta resistência à queda de pH quando um ácido é introduzido (capacidade tampão).

Os valores normais de alcalinidade, para um digestor a funcionar corretamente variam entre 1000-5000 mg/l $CaCO_3$ (Grady et al, 1999).

A espécie que mais contribui para a alcalinidade é o ião bicarbonato que provém do CO_2 . O CO_2 é uma espécie ácida e a sua hidrólise produz H^+ , o que faz com que o pH diminua se não houver espécies alcalinas no meio. Assim, quanto maior a concentração de CO_2 , menor é o pH do sistema, se este não possuir espécies alcalinas capazes de neutralizar o H^+ associado ao bicarbonato formado pela hidrólise do CO_2 .



Do ponto de vista operacional, se a alcalinidade for gerada a partir do efluente, é desejável a manutenção de elevados níveis de alcalinidade no sistema porque concentrações elevadas de ácidos orgânicos voláteis poderiam ser tamponadas sem provocar a queda substancial do pH.

4 Tecnologias utilizadas no tratamento anaeróbio

Atualmente existem várias técnicas de tratamento que podem ser aplicadas no tratamento de efluentes provenientes da indústria de laticínios. A escolha do tipo ou nível de tratamento depende da quantidade e qualidade das águas residuais, da qualidade que se pretende obter depois do tratamento e das características do local de descarga.

As estações de tratamento removem seletivamente os componentes que são necessários remover ou tratar através de sistemas e dependendo das características de cada água residual.

A matéria orgânica é uma das frações mais importantes presentes nas águas residuais. E os tratamentos biológicos são os tratamentos mais utilizados para reduzir a carga em matéria orgânica dos efluentes líquidos.

Os tratamentos biológicos baseiam-se no crescimento e manutenção de colónias de microrganismos. Os microrganismos necessitam de matéria orgânica para obter energia e produzir mais células. Assim, a matéria orgânica presente é transformada em CO_2 e mais massa bacteriana. O CO_2 liberta-se para a atmosfera e a massa microbiana é separada do efluente tratado por decantação na maioria das vezes. (Grady et al, 1999)

Este tipo de tratamento é amplamente dividido em tratamento aeróbio e anaeróbio. Estes dois tipos de tratamento são importantes para obter altos graus de remoção de sólidos, matéria orgânica e nutrientes.

O tratamento aeróbio consiste na oxidação biológica da matéria orgânica usando como aceitador final de eletrões o oxigénio.

No tratamento anaeróbio, são utilizadas bactérias anaeróbias para decomposição das substâncias orgânicas presentes no efluente, transformando-as em metano e dióxido de carbono, na ausência de oxigénio.

Genericamente, o tratamento das águas residuais das indústrias de laticínios consiste em 4 fases, como se verifica na Figura 5: tratamento preliminar, primário, secundário e terciário.

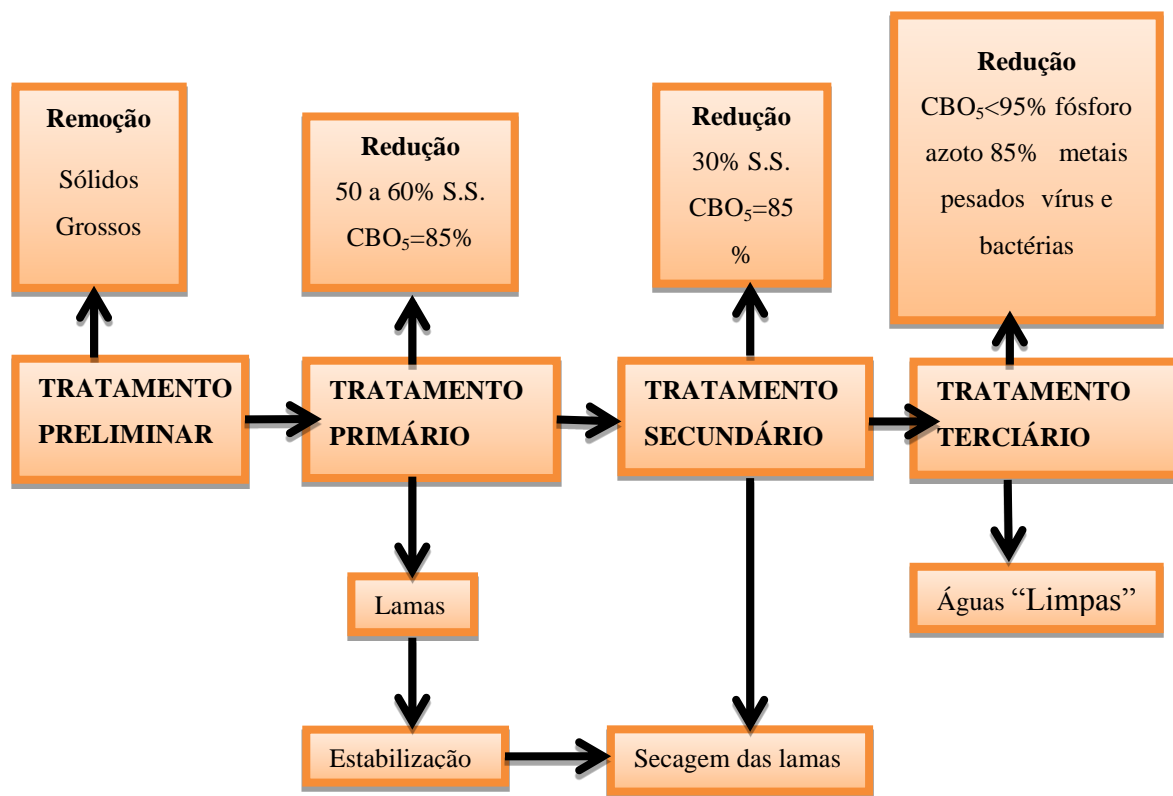


Figura 5- Sequência de tratamento utilizados em águas residuais de indústrias de laticínios

No primeiro conjunto de tratamentos, designado por pré-tratamento ou tratamento preliminar, os resíduos mais grosseiros, flutuantes e sedimentáveis são filtrados através da gradagem.

Estes processos evitam o entupimento de canalizações e o bloqueio dos equipamentos situados a jusante no processo.

Após o tratamento preliminar, o efluente possui ainda praticamente inalteradas as suas características poluidoras.

No segundo conjunto de tratamentos, designado por tratamento primário, são removidas as areias e as gorduras por decantação. Este é um processo

exclusivamente de ação física e pode em alguns casos ser auxiliado pela adição de agentes químicos que através de uma coagulação/floculação possibilitam a obtenção de flocos de matéria poluente de maiores dimensões e assim mais facilmente decantáveis.

Após o tratamento primário, a matéria poluente que permanece na água é de reduzidas dimensões, normalmente constituída por coloides, não sendo por isso suscetível de ser removida por processos exclusivamente físico-químicos.

Segue-se o tratamento secundário, que é um processo biológico, realizado por bactérias aeróbias (com oxigénio) e anaeróbias (sem oxigénio) que degradam os compostos orgânicos provenientes do processo anterior. Pode ser efetuada através de lamas ativadas (biomassa suspensa), através de leitos percoladores ou discos biológicos (biomassa fixa) ou através de lagunagem (sistemas aquáticos por biomassa suspensa) ou digestão anaeróbia.

Normalmente antes do lançamento no meio recetor procede-se ao tratamento terciário que consiste na desinfecção e controlo de nutrientes, de modo a evitar a eutrofização das águas recetoras. A adição de cloro é a mais comum, também por ser menos dispendiosa, mas a remoção de vírus não é completamente eficaz. Existem atualmente outros processos mais avançados: ozonação, ultravioletas, filtração por areias e membranas. Em Portugal, a aplicação destes processos é dispendiosa e ainda pouco frequente.

5 Reatores UASB

Os reatores anaeróbios de alta carga têm sido reconhecidos como um método destacado para a proteção ambiental e como fonte de preservação do nosso ecossistema, e representam, juntamente com outros métodos, um sistema de tratamento sustentável e apropriado.

Os reatores anaeróbios foram também importantes no aperfeiçoamento do tratamento anaeróbio de águas residuais da agroindústria.

O reator UASB foi desenvolvido na década de 1970 pela equipa de Gaatze Lettinga, na Universidade de Wageningen, Holanda, como solução para os problemas observados em reatores de enchimento, tais como os filtros anaeróbios. Este reator, que apesar de não ter enchimento, mantém ainda o princípio da retenção/imobilização da biomassa (Anderson e Saw, 1986).

Na atualidade, o reator UASB é amplamente utilizado para o tratamento de vários tipos de efluentes tais como efluentes provenientes de indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas, alimentares, matadouros, de açúcar, de polpa, papel e destilarias.

Nestes reatores a alimentação é feita pela base do reator, sendo o fluxo ascendente (Tchobanoglous et al., 2003) (Figura 6).

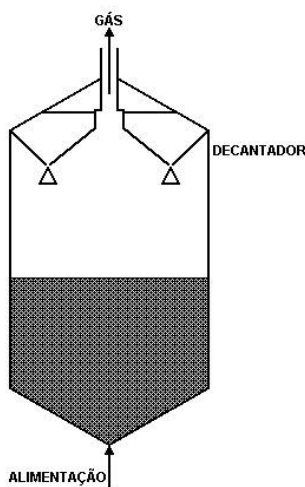


Figura 6- Representação esquemática de um reator UASB

O primeiro princípio de um reator UASB consiste na obtenção de lamas com uma elevada capacidade de sedimentação perante condições ambientais favoráveis e, por isso, não é necessário ter um sistema de recirculação de lamas para a manutenção de biomassa ativa no digestor.

O segundo princípio consiste na realização de uma agitação natural que ocorre devido à produção de biogás, não sendo necessário um sistema de agitação mecânica para melhorar o contacto entre a biomassa e o substrato.

Por fim a existência de um separador gás-líquido-sólido favorece a sedimentação das lamas e a obtenção de um efluente praticamente livre de sólidos. (Lettinga et al., 1980).

No leito, a lama encontra-se muito densa, é geralmente granular e deposita-se no fundo do reator. Esta lama granular apresenta uma elevada velocidade de sedimentação. A zona do leito de lamas encontra-se na parte inferior do reator e consiste num leito microbiano no qual ocorrem os processos de conversão da matéria orgânica afluenta. O CH_4 e o CO_2 são normalmente os gases dominantes no biogás produzido.

Seguidamente, o biogás passa através da manta de lamas, que é a zona imediatamente acima do leito onde a biomassa é menos densa, porém altamente ativa e normalmente preenchida por biomassa floculenta. Esta manta está localizada na parte média do reator, desenvolve-se após um determinado período e é retida pela sua própria massa e elevada pelas bolhas de biogás.

As cargas aplicadas a este reator podem provocar uma elevada produção de biogás, levando ao arrasto de partículas de biomassa que não se conseguem libertar das bolhas de biogás. Por esta razão, há um separador trifásico, gás-líquido-sólido instalado no topo do reator, que obriga a que ocorra essa separação, permitindo que as partículas de biomassa decantem novamente para o leito ou para o manto de lamas.

A formação do manto de lamas pode ocorrer ou não, dependendo das velocidades ascensionais aplicadas,

De acordo com Jordão e Pessôa (1995), os reatores UASB caracterizam-se por apresentarem as seguintes partes principais:

- Câmara de digestão- onde se localiza o leito de lamas na parte inferior do reator e se processa a digestão anaeróbia. A alimentação ao entrar no interior do reator, entra por esta zona de lamas, atravessando-a em sentido ascendente, e com isso parte da matéria orgânica sólida permanece nesta zona iniciando o processo de digestão anaeróbia;
- Separador de fases- dispositivo que fisicamente caracteriza uma zona de decantação e uma câmara de coleta de gases, separando a fase sólida da câmara de digestão, da parte líquida e gasosa;
- Zona de transição- entre a câmara de digestão e a zona de sedimentação superior;
- Zona de sedimentação- ocorre a sedimentação dos sólidos e flocos, os quais retornam pela abertura das paredes para a zona de transição e de digestão. A parte líquida é recolhida com característica de efluente clarificado;
- Zona de acumulação de gás - o gás produzido na digestão, é retido nas zonas superiores de acumulação, onde é coletado e eventualmente aproveitado.

Já foram realizados vários estudos tendo como objeto o uso de reatores UASB a tratar efluentes de laticínios, ou efluentes contendo lípidos (Yu e Fang, 2001).

Nestes estudos foi verificado que as características do efluente alimentado provocam instabilidade de funcionamento do reator UASB se a operação é feita de modo igual ao que se faria se a alimentação fosse composta de substratos facilmente biodegradáveis.

Os efluentes que contêm lípidos são especificamente problemáticos para a biomassa granular. Além dos problemas de toxicidade dos ácidos gordos de cadeia

longa, resultantes da hidrólise dos lípidos, foram referidos casos em que ocorreu flotação da biomassa, que conduziu à sua perda (Hwu, 1997) e outros em que a alimentação de efluentes contendo lípidos levou a que ocorresse a desintegração desses grânulos (Petruy, R. e Lettinga, G., 1997).

Os reatores UASB apresentam vantagens e desvantagens que se descrevem na Tabela 4. As desvantagens estão maioritariamente relacionadas com os parâmetros de operação.

Tabela 4- Vantagens e desvantagens dos reatores UASB

Vantagens	Desvantagens
- Suporta cargas orgânicas elevadas	- Lenta hidrólise dos sólidos suspensos
- São requeridos menores volumes de reator e de espaço	- Grande sensibilidade bacteriana a algumas condições ambientais principalmente pH, temperatura e compostos tóxicos
- Processo aprovado largamente a nível industrial	- Produção de odores
- Tempos de retenção relativamente curtos	- Maior sensibilidade a elevadas cargas de sólidos.
- Baixos custos de investimento, operação e manutenção	
- Baixos requerimentos de nutrientes	
- Produção de energia.	

Na operação dos reatores UASB, a tratar efluentes de laticínios ou complexos, há alguns parâmetros que têm importância fundamental no desempenho do sistema, sendo o tempo de retenção hidráulico (TRH), a carga aplicada e a velocidade ascensional os mais importantes.

O modo de operação dos reatores UASB é um fator determinante para o rendimento do funcionamento do reator. Uma das suas capacidades operacionais é o tempo de alimentação dos reatores, que pode ocorrer de um modo contínuo, ou intermitente.

Na operação dos reatores UASB alimentados em modo intermitente, a duração do período de alimentação e de paragem são também dois parâmetros importantes no desempenho do sistema (Nadais 2002).

A operação do reator intermitente é constituída por uma sucessão de períodos de alimentação intercalados com períodos sem alimentação. O conjunto de um período de alimentação seguido de um período sem alimentação forma um ciclo de operação.

Durante o período sem alimentação ocorre a degradação de substratos complexos que se acumulam no seio da biomassa, principalmente por adsorção. Durante o período de alimentação os reatores intermitentes funcionam como um reator contínuo, já no período sem alimentação funcionam como reatores descontínuos.

O modo de funcionamento intermitente foi desenvolvido por Nadais (2002) e consiste no fornecimento do efluente ao reator durante um primeiro período, o período de alimentação, seguido de um período de estabilização, sem alimentação nova, durante o qual o efluente é recirculado.

No reator a operar de modo contínuo, a alimentação é feita ininterruptamente.

De modo a poder comparar o reator em modo intermitente com o reator em modo contínuo, é necessário fornecer o dobro da CQO do influente durante o

período de alimentação, para que no global a carga seja igual nos reatores em estudo, para as mesmas condições de caudal e de tempo de retenção hidráulico na fase de alimentação.

Estudos já efetuados em reatores UASB intermitentes apresentam eficiências de remoção elevadas, $\geq 87\%$ a partir de uma carga de $3.26 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, enquanto no reator contínuo estas eficiências apenas são obtidas a partir de $12.48 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$. A vantagem do reator UASB intermitente também reside ao nível da produtividade em metano, sendo superior mesmo a diferentes cargas. (Nadais et al., 2006).

Foi sugerido por Nadais (2002), que o modo de operação intermitente induz uma adaptação forçada aos substratos complexos do leite (proteínas e gorduras) e que não são facilmente degradados durante a fase de alimentação devido à degradação preferencial da lactose nessa fase.

Nadais (2002) testou vários ciclos com diferentes durações do tempo de alimentação (0.5, 1, 1.5, 2, 3 dias) para todos os ciclos o TRH utilizado foi de 12 horas e o tempo de paragem era igual ao tempo de alimentação. Concluiu que a operação intermitente permitiu atingir cargas aplicadas muito superiores às conseguidas com os reatores contínuos (cargas médias até $29 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ contra $4.5 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$), mantendo as eficiências de remoção e as percentagens de metanização em valores altos. Verificou ainda que o fenómeno de adsorção da matéria orgânica é um fenómeno mais rápido, quando comparado com a degradação biológica.

Nadais (2002) refere que a melhoria no desempenho dos reatores UASB é notória quando se aumenta o TRH até 12h, mas não é significativa para valores de TRH superiores (valor mais alto testado foi 16h).

O TRH também condiciona a quantidade de sólidos perdida no efluente. Nadais (2002) mostra que as perdas são maiores quanto menor for o TRH, e portanto maior a velocidade ascensional.

Nadais (2002) concluiu que, quanto maior era o ciclo, maior era a gama de cargas possíveis de operar. Assim, o ciclo com menor duração (12 horas+ 12 horas)

atingia a carga limite de $10 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, enquanto para ciclos de (48 horas+ 48 horas) os reatores conseguiram operar com cargas até $22 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Estudos efetuados por (Nadais et al., 2005), cujo objetivo foi verificar a influência do ciclo na operação de reatores UASB operados em modo intermitente.

Foram operados 5 reatores UASB intermitentes, cada um com um ciclo de operação diferente (24, 48, 72, 96 e 144 horas), as cargas variaram entre 2,5 e 29,0 $\text{g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Para todas as cargas, a quantidade de metano produzida durante os períodos de repouso foi significativa em comparação com a produção no ciclo total e variou entre 22% e 36% do metano produzido no ciclo total (período de alimentação + período de repouso).

Neste trabalho, apenas foram exploradas situações em que o período de alimentação e o período de repouso tinham igual duração.

No reator a operar com um ciclo de 144h (72h alimentação+72h repouso), a produção global de metano foi inferior ao reator que operava com um ciclo de 96h (48h alimentação+48h repouso), em especial para cargas superiores a $10 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

Comparando todos os ciclos utilizados neste trabalho, aparentemente foi o reator que estava a operar com o ciclo de 144h (72h alimentação+72h repouso) que apresentou menor produção de metano, porque o período de alimentação era maior.

Resumindo, os resultados obtidos neste trabalho relativamente às percentagens de metanização obtidas nos 5 reatores, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Valores de percentagem de metanização obtidos (Nadais et al., 2005)

Ciclo	% metanização(alimentação)	% metanização (ciclo total)
12h+12h	50	68
24h+24h	53	74
36h+36h	55	84
48h+48h	62	87
72h+72h	60	85

Observando a Tabela 5, verifica-se que a percentagem de metanização mais elevada foi obtida para o ciclo de 96h (48h alimentação+48h repouso), resultando numa maior estabilidade. Assim, o ciclo de 96h (48h alimentação+48h repouso) foi considerado como o ciclo ótimo para o tratamento de efluentes de laticínios em reatores UASB a operar em modo intermitente.

Verifica-se que, nos casos dos ciclos serem mais curtos, as percentagens de metanização são menores, e isto deve-se ao período de repouso não ser suficiente para degradar a matéria orgânica que se acumula no leito de lamas durante o período de alimentação.

Relativamente aos ácidos orgânicos voláteis, a concentração de AOV's em todos os reatores foi inferior a 200 mg Ac.L-1.

O período de repouso é essencial para a acumulação de AOV's que ocorre durante o período de alimentação.

(Nadais et al., 2005) concluiu que a existência de um período de repouso melhorou substancialmente a produção de metano. Os benefícios foram mais evidentes para o ciclo de 96h (48h alimentação+48h repouso), em que a percentagem de metanização foi de 59 a 85%. Por conseguinte, o ciclo de 96h (48h alimentação+48h repouso) foi considerado o ciclo ótimo de operação.

Concluiu-se também que o máximo de cargas aplicáveis para o funcionamento em modo intermitente 22 g CQO.L-1.d-1, é consideravelmente mais elevado que os relatados por (Totzke, 1992; Omil et al., 2003) para reatores contínuos (3-6 g CQO.L-1.d-1).

(Coelho et al, 2006) fez um estudo com o objetivo de testar o efeito do período de repouso, para um ciclo total de 12 horas, na eficiência de tratamento em termos de CQO removido, produção de metano e acumulação de substrato no leito.

Os reatores arrancaram inicialmente no modo contínuo, aumentando gradualmente a carga orgânica até atingir o valor de 6 g CQO L⁻¹.d⁻¹.

Após um período inicial, os dois reatores foram sujeitos a três cargas orgânicas (6, 9 e 12 g CQO.L⁻¹.d⁻¹), cada um com períodos diferentes de alimentação e de repouso (6h+6h) e (3h+9h) (Tabela 6).

Tabela 6- Condições de funcionamento dos reatores relativamente ao estudo efetuado por (Coelho 2006)

Reatores	Alimentação	Repouso	Cargas (g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹)
UASB1	6h	6h	6; 9; 12
UASB2	3h	9h	6; 9; 12

As eficiências de remoção foram elevadas (87-92%) sempre com valores mais elevados para o reator que tinha um período de repouso maior.

A quantidade de metano produzida aumentou com o aumento da carga.

Para cargas de 9 e 12 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ a percentagem de metanização foi (73-83%). Para uma carga de 6 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ a percentagem de metanização foi (90-95%), o que indica uma acumulação de matéria orgânica no leito de lamas.

A produção de metano foi favorecida pelo reator que tinha um período de repouso maior (3h+9h).

Com este estudo concluiu-se que ambos os reatores mostraram elevadas eficiências de remoção de CQO (87-92%). O período de repouso foi importante para degradar o substrato que foi acumulado no período de alimentação.

Concluiu-se que é vantajoso ter um período de repouso maior que o período de alimentação.

O reator com um período de repouso maior teve um melhor desempenho, o que resultou numa maior produção de metano e capacidade de adsorção para a mesma carga orgânica aplicada. Ambos os reatores apresentaram um funcionamento estável para a carga orgânica de $12 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$.

6 Objetivos deste trabalho

No contexto industrial, os reatores UASB são uma tecnologia utilizada para o tratamento de vários tipos de efluentes.

Estes reatores são muito utilizados no tratamento de efluentes complexos contendo gorduras, como é o caso dos efluentes de laticínios. A eficiência de tratamento depende do controlo adequado e da correta monitorização dos reatores.

É importante referir que estes reatores sofrem com alguma frequência falhas de funcionamento e paragens devidos à dificuldade de operação causada por choques de carga, pH, sólidos e de gorduras, entre outros. Recentemente têm sido desenvolvidos estudos de operação de reatores UASB em modo intermitente e em modo contínuo.

O objetivo deste trabalho foi a comparação da operação intermitente com a operação contínua em reatores UASB para o tratamento de efluentes de laticínios.

Especificamente pretendeu-se avaliar a operação intermitente com tempos de ciclo diferentes daqueles que têm sido publicados na literatura.

Para além deste objetivo genérico, este trabalho também consistiu em investigar e comparar as eficiências de tratamento dos efluentes em sistema intermitente e em sistema contínuo, a remoção da matéria orgânica e o potencial de produção de sub-produtos valorizáveis como o metano ou os ácidos voláteis.

7 Metodologia e Sistema Experimental

Neste trabalho experimental são utilizados tempos de ciclo diferentes daqueles que têm sido publicados na literatura. Os reatores intermitentes vão estar sujeitos a 96 horas de alimentação, seguidos de 72 horas de recirculação, que corresponde a um ciclo de 168 horas.

Este trabalho experimental foi realizado utilizando três reatores UASB com um volume de 6 litros (Figura 7).



Figura 7- Reatores UASB utilizados no trabalho experimental

Os reatores funcionaram dois em modo intermitente e um em modo contínuo.

A temperatura foi mantida a 38°C, por meio de uma camisa de aquecimento ligada a um banho com recirculação e um termostato.

As condições de operação do reator intermitente e do reator contínuo (durante o período de alimentação) ao longo do trabalho experimental encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7- Condições de operação dos reatores durante o período de alimentação

	Reatores	
	<i>Intermitente</i>	<i>Contínuo</i>
TRH (h)	12	12
Caudal (L.h⁻¹)	0,5	0,5
Carga orgânica (g CQO. L⁻¹.d⁻¹)	22,9; 38,2	19,6; 26

A alimentação foi preparada a partir de leite meio gordo comercial, cujas características são apresentadas na Tabela 8, para simular um efluente proveniente da indústria de laticínios.

Em cada nova alimentação foram adicionados micro e macronutrientes na razão de 1ml/L de alimentação. As quantidades de cada nutriente encontram-se descritas no Anexo A.

Adicionou-se também bicarbonato de sódio em quantidade suficiente para manter o pH em valores adequados à atividade dos microrganismos metanogénicos.

Tabela 8- Caraterísticas do leite meio gordo utilizado na alimentação

Valores médios por:	100ml
Valor energético	192KJ (46Kcal)
Proteínas	3,1g
Hidratos de carbono	4,8g
Dos quais: açucars	4,8g
Lípidos	1,55g
Dos quais: saturados	1,0g
Fibra	<0,1g
Sódio	0,05g
Equivalente em sal	(0,1)
Minerais	
Valores médios por:	100ml
Cálcio (mg)	120 (15% DDR*)

A alimentação foi realizada a partir da base dos reatores, com o auxílio de bombas peristálticas e no topo encontrava-se uma saída que servia para a recolha do efluente de saída, e uma saída superior que servia para o escape do biogás através de um tubo conectado a medidores de gás húmidos (Anexo C).

Num dos reatores intermitentes, o biogás produzido foi medido por deslocação de água, que era posteriormente medida numa proveta.

A operação dos reatores foi efetuada ao longo de 134 dias. A carga com que os reatores intermitentes operaram foi de 22,9 gCQO/l/dia, e o reator contínuo foi de 19,6 gCQO/l/dia durante os primeiros 123 dias, tendo sido alterada para 38,2 e 26 gCQO/l/dia no reator intermitente e no reator contínuo, respetivamente, nos últimos 11 dias de operação. O caudal da alimentação foi mantido constante no valor de 12l/dia ou seja 0,5l/h.

As amostras foram retiradas três durante cada ciclo dos reatores intermitentes e do reator contínuo em simultâneo, de modo a permitir uma comparação entre os reatores e para se proceder à monitorização da evolução dos

parâmetros físico-químicos e biológicos ao longo dos ciclos. A análise das amostras foi efetuada após a recolha das mesmas.

Na alimentação foram recolhidas amostras para analisar o CQO_t e o CQO_s , no efluente as amostras foram recolhidas para análise do pH, CQO_t , CQO_s , SST, SSV e ácidos orgânicos voláteis (AOV's).

Na Tabela 9 estão descritas as análises físico-químicas que foram efetuadas para avaliar o desempenho dos reatores.

Tabela 9- Métodos utilizados nas análises físico-químicas

Parâmetro	Periódidade	Método	Referência
CQOt	3 vezes por semana	Colorimetria	5220 D . Standart methods for the examination of water and wastewater
CQOs	3 vezes por semana	Colorimetria	5220 D . Standart methods for the examination of water and wastewater
pH	3 vezes por semana	Condutivimetria	Anexo C
Biogás	5 vezes por semana		Anexo C
SST	3 vezes por semana	Gravimetria	2540 B . Standart methods for the examination of water and wastewater
SSV	3 vezes por semana	Gravimetria	2540 E . Standart methods for the examination of water and wastewater
AOV's	3 vezes por semana	Cromatografia gasosa	Anexo D
Composição microbiológica da biomassa	4 vezes durante o trabalho experimental		FISH Instituto Superior Técnico

A composição das populações microbiológicas foi determinada por metodologia FISH (Fluorescence In Situ Hybridization). Após a colheita, as amostras foram imediatamente congeladas a -20°C. Mais tarde, as amostras foram

descongeladas e fixadas com uma solução de formaldeído a 4%, lavadas com PBS e armazenadas numa mistura 1:1 de PBS e etanol a 98%. Para os ensaios FISH, foi usado um protocolo de hibridização de célula completa. As sondas de oligonucleóticos usadas foram marcadas na terminação 5' com os corantes fluorescentes. A sonda EUB338, para organismos do domínio Bacteria, foi conjugada com FITC, a sonda ARC915, para organismos do domínio Archaea, foi conjugada com CY3 e a sonda específica do grupo *Syntrophomonas* sp. foi conjugada com a sonda CY5. Todas as amostras foram coradas com DAPI para avaliar o número total de células microbianas presentes nas amostras. As condições ótimas para as hibridações foram determinadas empiricamente aumentando gradualmente a concentração de formamida e a temperatura de hibridização, sendo as melhores condições 20% de formamida e 45°C.

A carência química de oxigênio total (CQO_t) foi analisada através do método de colorimetria. Após a retirada das amostras da alimentação dos reatores e do efluente produzido por estes, procedeu-se a diluições das amostras e a reação das mesmas com um oxidante forte (K_2CrO_7). Depois de serem digeridas durante 2 horas, deixou-se arrefecer e analisou-se a absorvância das amostras com o auxílio de um espectrofotômetro previamente calibrado.

No caso da CQO_s , a análise foi feita da mesma forma, a única diferença é que antes de se proceder à reação com o oxidante forte, as amostras foram filtradas.

Para analisar os AOV's fez-se a centrifugação de uma parte da amostra e o sobrenadante foi acidificado com ácido fórmico para conservação a 4 graus para posterior análise.

O teor de ácidos voláteis nas amostras foi determinado por cromatografia gasosa usando um cromatógrafo de gás húmido (Anexo D).

O pH foi analisado através da condutivimetria. Fazia-se a leitura dos valores de pH diretamente com uma sonda medidora de condutividade que era introduzida nas amostras.

Os parâmetros analisados (CQO_t , CQO_s , SST e SSV) foram determinados de acordo com os métodos sugeridos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995).

Na Tabela 10 estão referidos os períodos e respetivas operações aplicadas nos reatores durante o trabalho experimental.

Tabela 10 - Períodos e respetivas operações aplicadas nos reatores

	Dias de trabalho experimental	Operações
Período 1	0 a 68	Reatores em funcionamento com cargas de 22,9 e 19,6g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹
Período 2	69 a 111	Paragem dos reatores
Período 3	112 a 123	Reatores novamente em funcionamento com cargas de 22,9 e 19,6g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹
Período 4	124 a 134	Reatores em funcionamento com cargas de 38,2 e 26g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹

Na Tabela 11 apresentam-se as amostras de biomassa que foram retiradas e respetiva descrição.

Tabela 11- Amostras de biomassa retiradas

Amostras	
A	Inóculo- ao fim de 7 meses de repouso após operação de 4 anos com efluentes de laticínios.
B	Ao fim de 65 dias de operação com cargas de 22,9 e 19,6 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹ .
C	Ao fim de um período sem alimentação com duração de 47 dias
D	Ao fim de período de 11 dias de operação com carga 38,2 e 26 g CQO.L ⁻¹ .d ⁻¹

8 Resultados e Discussão

Os reatores UASB operaram durante 134 dias. Os reatores intermitentes operaram com cargas de 22,9 e 38,2 g CQO. L⁻¹d⁻¹, e o reator contínuo operou com cargas de 19,6 e 26 g CQO. L⁻¹d⁻¹. O caudal foi mantido a 12L/dia, isto é, 0,5L/h. Seguidamente são apresentados nas Tabelas 12 e 13 os valores médios dos parâmetros analisados para o reator intermitente e para o reator contínuo, com as respetivas cargas.

Tabela 12 - Resultados médios obtidos nos dois reatores, para os vários parâmetros físico-químicos com cargas de 22,9 (reator intermitente) e 19,6 (reator contínuo) g CQO.L⁻¹.d⁻¹

Reator	Intermitente		Contínuo	
	Alimentação	Efluente	Alimentação	Efluente
CQOt(mg/L)	20.082,80± 13.931,73	8.561,64± 5.250,17	9.790,11± 2.824,77	4.593,55± 2407,56
CQOs(mg/L)	6.761,34± 3.296,28	4.533,34± 1.745,53	4.061,77± 1994,03	2.326,77± 1167,53
SST(g/L)	-	0,72±0,53	-	2,45±3,62
SSV(g/L)	-	0,64±0,49	-	2,18±3,23
pH	-	5,75±0,71	-	5.65±0.68
AOV's total(mg/L)	-	3.433,81± 986,32	-	1.817,61± 484,10
% Remoção de CQO	77		76	

Tabela 13- Resultados médios obtidos nos dois reatores, para os vários parâmetros físico-químicos com cargas de 38,2 (reator intermitente) e 26 (reator contínuo) g CQO.L⁻¹.d⁻¹

Reator	Intermitente 1		Contínuo	
	Alimentação	Efluente	Alimentação	Efluente
CQOt(mg/L)	33.386,67± 2.745,26	14.545,00 ±5.831,80	13.013,33± 370,97	7.596,67± 488,34
CQOs(mg/L)	10.463,33± 593,94	4.725,67± 567,55	8.776,67± 111,68	4.548,67± 388,36
SST(g/L)	-	1,04±0,22	-	11,35±7,3 3
SSV(g/L)	-	0,91±0,26	-	5,77±0,06
pH	-	5,78±0,26	-	5,61±0,16
% Remoção de CQO	72		65	

Os resultados obtidos indicam um melhor desempenho no reator intermitente. No entanto no caso em que a cargas são de 22,9 e 19,6 g CQO.L⁻¹.d⁻¹, as percentagens de remoção de CQO são praticamente iguais no reator intermitente e no reator contínuo. Este desempenho está associado ao período sem alimentação a que este é sujeito. Durante o período sem alimentação segundo (Nadais et al. 2005) acontece a estabilização da matéria orgânica retida nos aglomerados da biomassa. No período em que os reatores estão a ser alimentados, vários tipos de substratos estão disponíveis para os microrganismos, sendo que os substratos mais facilmente degradáveis como os açúcares são rapidamente degradados. As proteínas e as gorduras não são rapidamente degradáveis. Durante o período sem alimentação os substratos rapidamente degradáveis não estão presentes dentro dos reatores, sendo

as gorduras e as proteínas os substratos disponíveis para serem degradados pelos microrganismos. Sendo assim, quanto maior o período sem alimentação, maior é a necessidade que os microrganismos têm de proceder à degradação de substratos mais complexos. O período sem alimentação pode ser o mecanismo que leva a que os reatores intermitentes apresentem um desempenho superior ao reator contínuo relativamente à eficiência de remoção.

Verifica-se que com o aumento da carga a eficiência de remoção em ambos os reatores diminui.

Para uma carga de $22,9 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ o reator intermitente apresenta uma eficiência de remoção de 77%, e para uma carga de $38,2 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, a eficiência baixa para 72%.

No reator contínuo para uma carga de $19,6 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ apresenta uma eficiência de remoção de 76% e para uma carga de $26 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ apresenta 65% de eficiência de remoção.

Com base na literatura, sabe-se que o pH ótimo de crescimento das bactérias metanogénicas é entre 6,5-7,5, pode concluir-se que com um pH baixo estas encontram-se inibidas diminuindo a conversão de AOV's e CH_4 . Isto justifica o decréscimo de eficiência da biodegradação com o aumento da carga.

Relativamente aos sólidos suspensos, o reator contínuo apresenta em efluente, uma maior quantidade de sólidos suspensos totais e voláteis do que os reatores intermitentes, para ambas as cargas.

O teor de SSV no efluente pode ser interpretado como sendo a biomassa descarregada do reator. Tanto o teor de SST como o teor de SSV aumentam com o aumento da carga aplicada.

Relativamente ao pH, o reator intermitente, para uma carga de $22,9 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ este apresenta um pH de 5,75 e o reator contínuo para uma carga de $19,6 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ apresentou um pH de 5,78. Para uma carga de $38,2 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$

$^1.d^{-1}$, o reator intermitente apresenta um pH de 5,78 e o reator contínuo para uma carga de 26 g CQO.L $^{-1}.d^{-1}$, apresenta um pH de 5,61.

A justificação para o reator intermitente apresentar valores de pH superiores ao reator contínuo poderá estar relacionada com a recirculação do efluente durante a fase de estabilização, uma vez que a quantidade de alcalinidade adicionada foi no global, a mesma.

Normalmente quando o pH tende a diminuir, há uma maior formação de ácidos orgânicos voláteis.

Os ácidos orgânicos voláteis só foram analisados do dia 0 ao dia 63 do trabalho experimental, quando as cargas eram de 22,9 e 19,6 g CQO.L $^{-1}.d^{-1}$.

A quantidade de AOV's Total no reator intermitente, esta tem o valor de 3433,81 mg/L, e a do reator contínuo é de 1817,61 mg/L. Verifica-se então que há uma maior produção de ácidos orgânicos no reator intermitente, do que no reator contínuo.

Verifica-se também que há ocorrência de instabilidade, pois o máximo adequado para uma digestão anaeróbia de laticínios é de 500 mg Ac.L $^{-1}$ (Van den Berg e Kennedy, 1983).

Nas Figuras 8, 9, 10 e 11 são apresentados os valores médios obtidos no reator intermitente e no reator contínuo, para as cargas utilizadas ao nível de CQO total e de CQO solúvel na alimentação e no efluente.

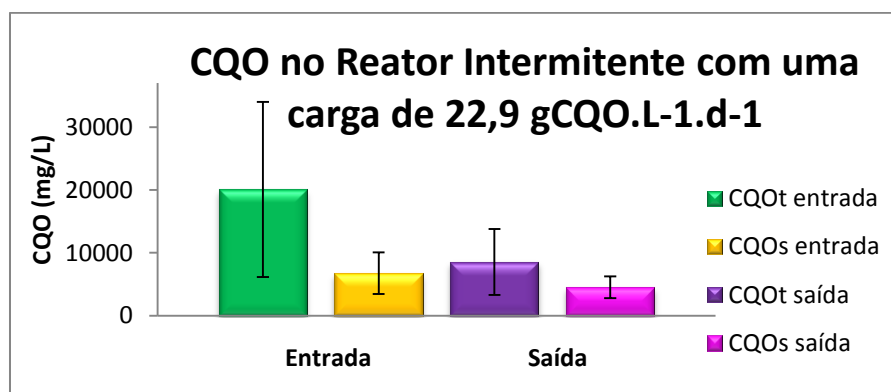


Figura 8- Valores de CQO médios à entrada e à saída no reator intermitente com uma carga de 22,9 g CQO.L⁻¹.d⁻¹

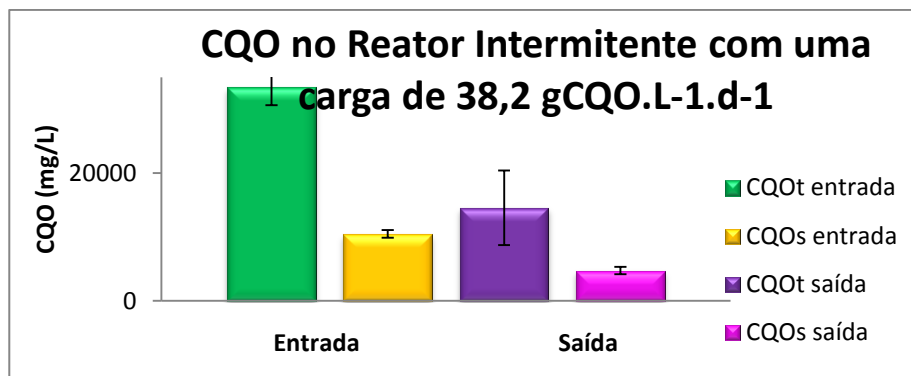


Figura 9- Valores de CQO médios à entrada e à saída no reator intermitente com uma carga de 38,2 g CQO.L⁻¹.d⁻¹

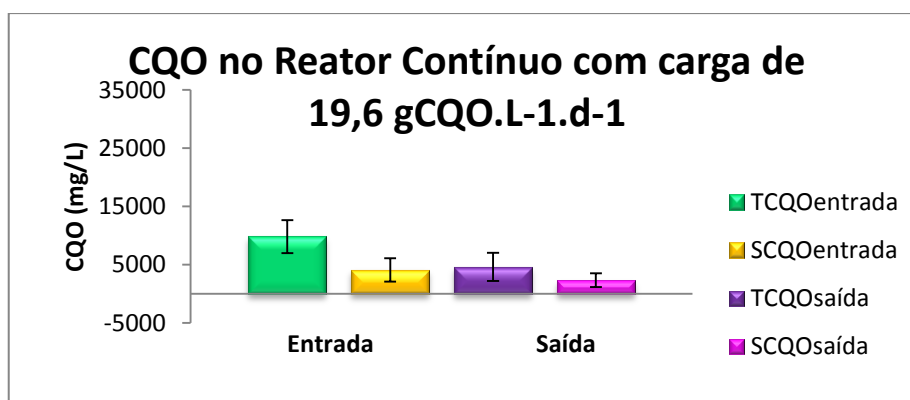


Figura 10- Valores de CQO médios à entrada e à saída no reator contínuo com uma carga de 19,6 g CQO.L⁻¹.d⁻¹

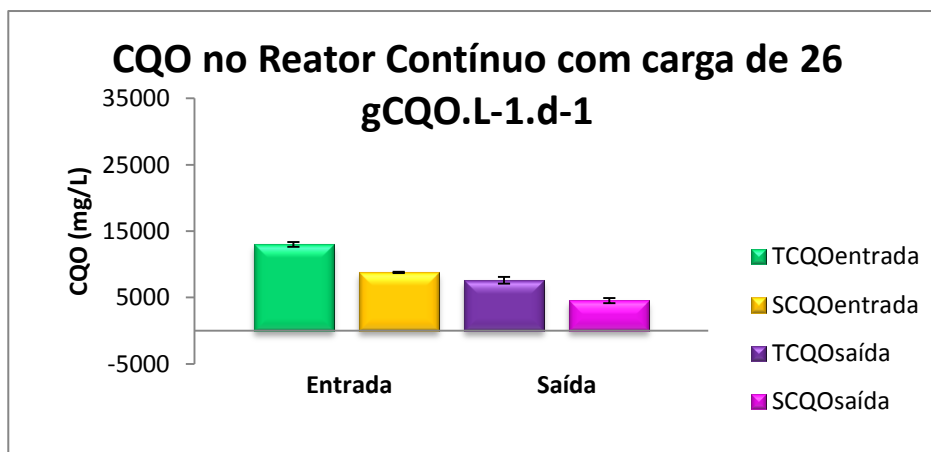


Figura 11- Valores de CQO médios à entrada e à saída no reator contínuo com uma carga de $26 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$

Observando as Figuras 8, 9, 10 e 11, verifica-se que os valores médios de CQO total e o CQO solúvel são maiores no reator intermitente comparativamente ao reator contínuo.

Com o aumento da carga, verifica-se uma diminuição do CQO em ambos os reatores.

Se com o aumento da carga, há uma diminuição do CQO no efluente, então a percentagem de remoção de CQO também é mais baixa, como já se verificou anteriormente.

De um modo geral, os resultados obtidos na produção de biogás não foram fiáveis ao longo do ensaio. No entanto, na Figura 12 estão apresentados os valores de produção de metano acumulado num ciclo representativo.

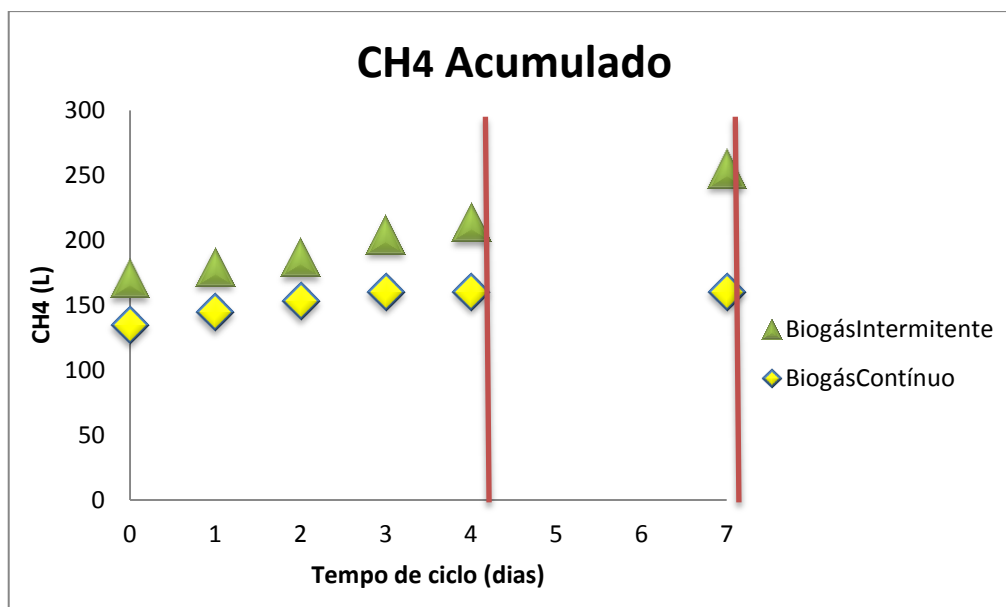


Figura 12- Biogás acumulado num ciclo do reator intermitente e do reator contínuo (cargas de 22,9 e 19,6 g CQO.L⁻¹.d⁻¹, nos dias 73-80 do trabalho experimental)

Do dia 0 ao dia 4 ambos os reatores estavam a ser alimentados, nos dias 5, 6 e 7 o reator intermitente estava a fazer a recirculação do efluente que tinha produzido enquanto estava a ser alimentado e o reator contínuo manteve-se com alimentação constante.

Nos dias 5 e 6 não foi medido a produção de biogás pois coincidiu com o fim de semana.

Verifica-se que a produção de biogás vai aumentando gradualmente em ambos os reatores, e que é maior no reator intermitente do que no contínuo.

Verifica-se que no reator intermitente 50% do biogás foi produzido durante o período de alimentação (5 dias) e que os restantes 50% foram produzidos durante o período sem alimentação (3 dias).

Neste período sem alimentação o reator procede à degradação de substratos complexos para a produção de biogás. Daí produzir mais biogás durante o período de repouso.

Como o reator contínuo está sempre sujeito a alimentação, não ocorre a estabilização da matéria orgânica e a produção de biogás é menor.

Na alimentação encontram-se vários tipos de substratos que estão disponíveis para os microrganismos, entre os quais os açúcares, as proteínas e as gorduras.

Como o reator contínuo está sempre em períodos de alimentação, os microrganismos não são forçados a degradarem completamente os substratos mais complexos do leite, como as proteínas e as gorduras, pois na fase de alimentação os microrganismos degradam preferencialmente os açúcares.

O reator intermitente produziu mais metano do que o reator contínuo, 84,27 e 25,89 L CH₄/ciclo. Na fase de repouso (4-7 dias do ciclo), o reator intermitente produziu quase tanto metano (41,15 L CH₄, aproximadamente metade da produção total), quanto na fase de alimentação (0-4 dias do ciclo), 43,12 L CH₄. Por outro lado, o reator contínuo apresentou no ciclo total, uma produção de metano (25,89 L CH₄/ciclo) que é pouco mais de metade da produção de metano obtida na fase de repouso do reator intermitente (41,15 L CH₄), isto significa que a fase de repouso é importante para a produção de metano.

Na Figura 13 estão apresentadas as percentagens de metanização obtidas no reator intermitente no ciclo total e no reator contínuo.

Na Figura 14 estão apresentadas as percentagens de metanização no reator intermitente. São apresentadas as percentagens de metanização durante o período de alimentação (0-4 dia do ciclo) e para o ciclo total (0-7 dia do ciclo), que compreende o período de alimentação e o período de repouso.

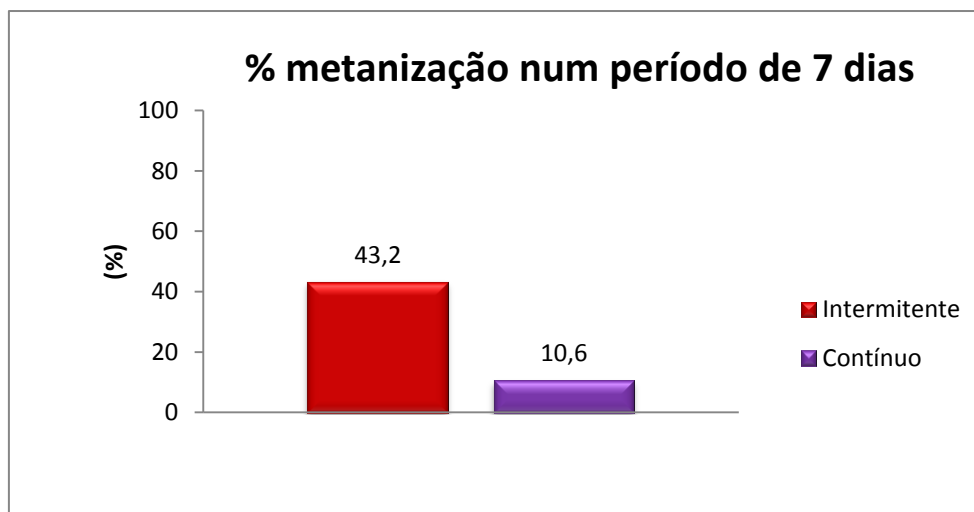


Figura 13- Percentagem de metanização obtida no ciclo total para o reator intermitente e para o reator contínuo (cargas de 22,9 e 19,6 g CQO.L⁻¹.d⁻¹, nos dias 73-80 do trabalho experimental)

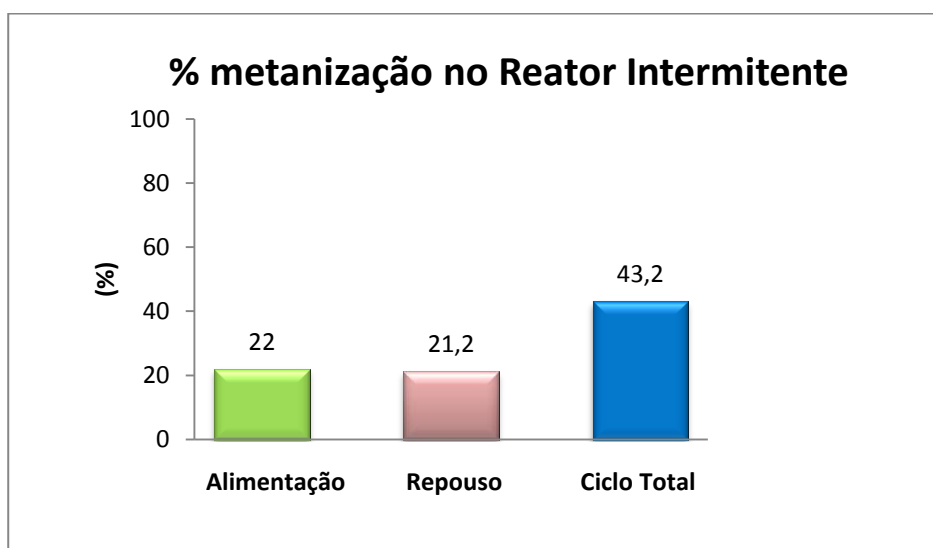


Figura 14- Percentagem de metanização obtida no reator intermitente (cargas de 22,9 e 19,6 g CQO.L⁻¹.d⁻¹, nos dias 73-80 do trabalho experimental)

As percentagens de metanização apresentadas correspondem ao período escolhido de 7 dias (Figura 12), equivalente a um ciclo do reator intermitente.

Ainda assim, apesar de ter sido este o período escolhido, houve fugas porque as percentagens de metanização são baixas.

O reator intermitente supera o reator contínuo quanto à percentagem de metanização.

A percentagem de metanização do reator intermitente no ciclo total foi de 43,2% e no reator contínuo foi de 10,6% (Figura 13), então está de acordo com a produção de biogás, uma vez que o reator intermitente apresenta maior produção de biogás do que o reator contínuo. A produção de biogás está associada à conversão por parte dos microrganismos metanogénicos de substrato orgânico em gás metano, assim o reator intermitente converte uma maior quantidade de substrato orgânico em metano comparativamente com o reator contínuo.

No reator intermitente, a percentagem de metanização obtida na fase de alimentação (22%) e na fase de repouso (21,2%) são praticamente iguais.

A quantidade de metano produzida durante o período de repouso (21,2%) foi significativa em comparação com a produção de metano obtida no ciclo total (43,2%). Isto significa que a fase de repouso melhora substancialmente a produção de metano, pois permite uma maior degradação da matéria orgânica presente no leito de lamas.

Na Figura 15 estão apresentados os valores médios obtidos de ácidos orgânicos voláteis, no reator intermitente e no reator contínuo.

Os valores apresentados relativamente aos ácidos orgânicos voláteis não estão completos devido a avarias do GC. Estes valores foram obtidos para cargas de 22,9 e 19,6 g CQO.L⁻¹.d⁻¹.

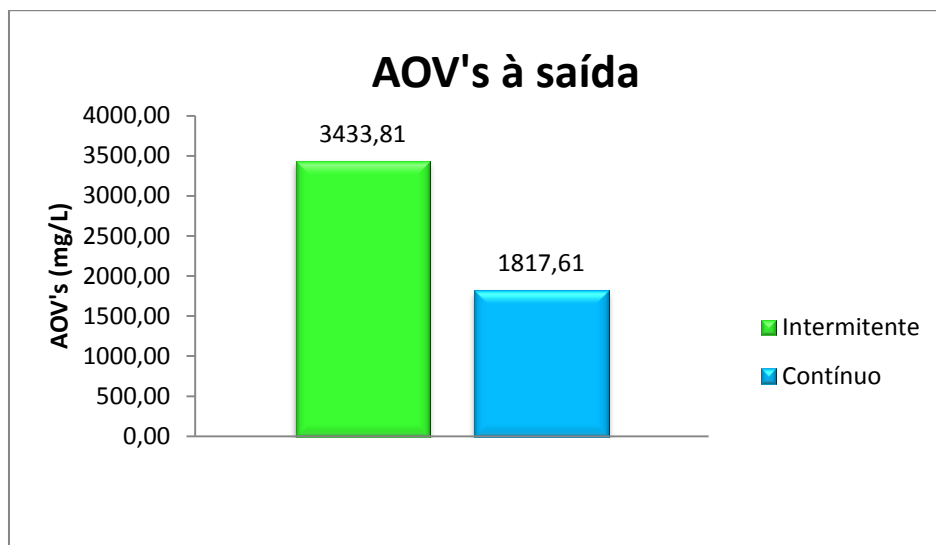


Figura 15- Ácidos orgânicos voláteis médios no efluente do reator intermitente e do reator contínuo (cargas de 22,9 e 19,6 g CQO.L⁻¹.d⁻¹)

As Figuras 16 e 17 apresentam as concentrações dos vários ácidos orgânicos voláteis presentes no efluente do reator intermitente e do reator contínuo.

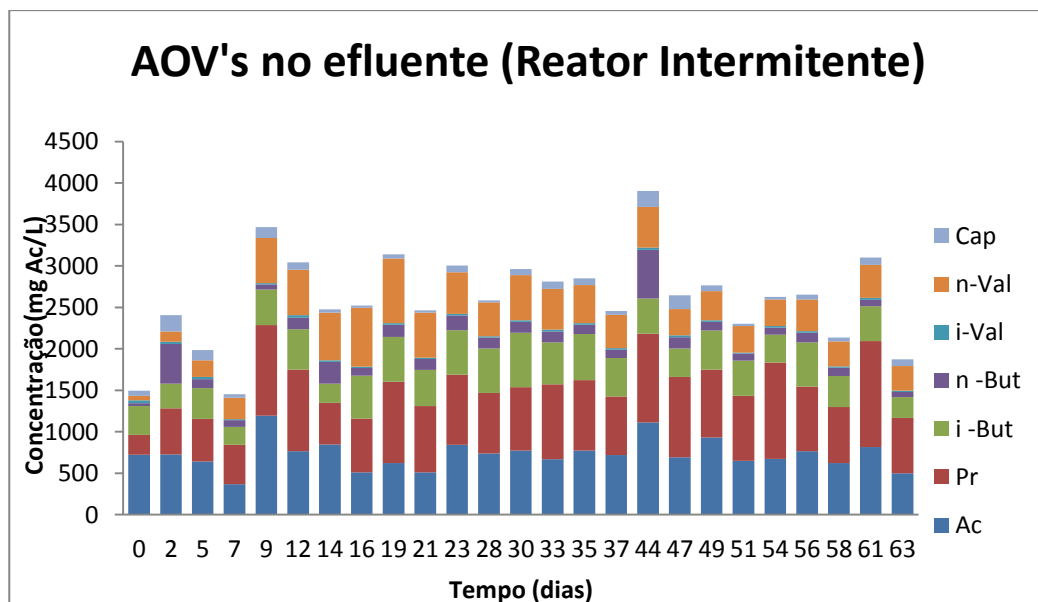


Figura 16- Ácidos orgânicos voláteis no efluente do reator intermitente (carga de 22,9 g CQO.L⁻¹.d⁻¹)

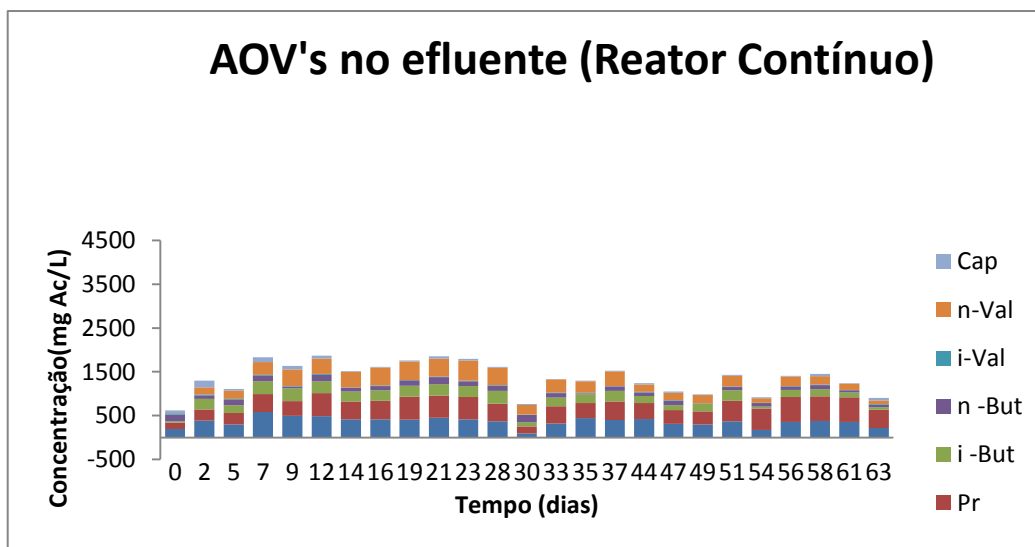


Figura 17- Ácidos orgânicos voláteis no efluente do reator contínuo (carga de 19,6 g CQO.L⁻¹.d⁻¹)

Os perfis de ácidos orgânicos voláteis obtidos durante a digestão anaeróbia de efluentes de laticínios, contendo açúcares, proteínas e lípidos, dependem de uma variedade de fatores como os enunciados na literatura. De uma forma geral os produtos da fermentação de açúcares são os ácidos, butírico, acético e propiônico (Zoetemeyer et al., 1982), da fermentação de proteínas são os ácidos, acético, n-butírico, iso-valérico, n-valérico, iso-butírico e propiônico (Batstone et al., 2003) e da oxidação dos AGCL, o ácido acético e propiônico (Angelidaki e Ahring, 1995).

A formação de metano é devido à formação de ácidos orgânicos voláteis. Como existe maior produção de metano no reator intermitente, significa que houve uma maior concentração de ácidos orgânicos voláteis neste (3433,81 mg/L), relativamente ao reator contínuo (1817,61 mg/L).

Foram encontrados todos os ácidos orgânicos voláteis que foram sujeitos a análise nos efluentes de ambos os reatores.

A produção de ácidos orgânicos voláteis especialmente os ácidos acético, propiônico e o butírico correspondem à acidificação dos hidratos de carbono.

No reator intermitente, no dia 7 e no dia 44 houve uma significativa produção de AOV's, isto deve-se a um possível erro pois produção de AOV's é mais ou menos constante ao longo do tempo.

Os ácidos que se encontram em maiores concentrações são o acético, o propiônico, o i-butírico e o n-valérico, já em concentrações mais baixas encontram-se o n-butírico, o i-valérico e o caproico.

No que toca à digestão anaeróbia, o aparecimento do ácido propiônico é sinal de instabilidade.

Nas Figuras 18 e 19 apresentam-se os ácidos orgânicos voláteis formados no reator intermitente e no reator contínuo, nos dias 0, 2 e 4 do ciclo.

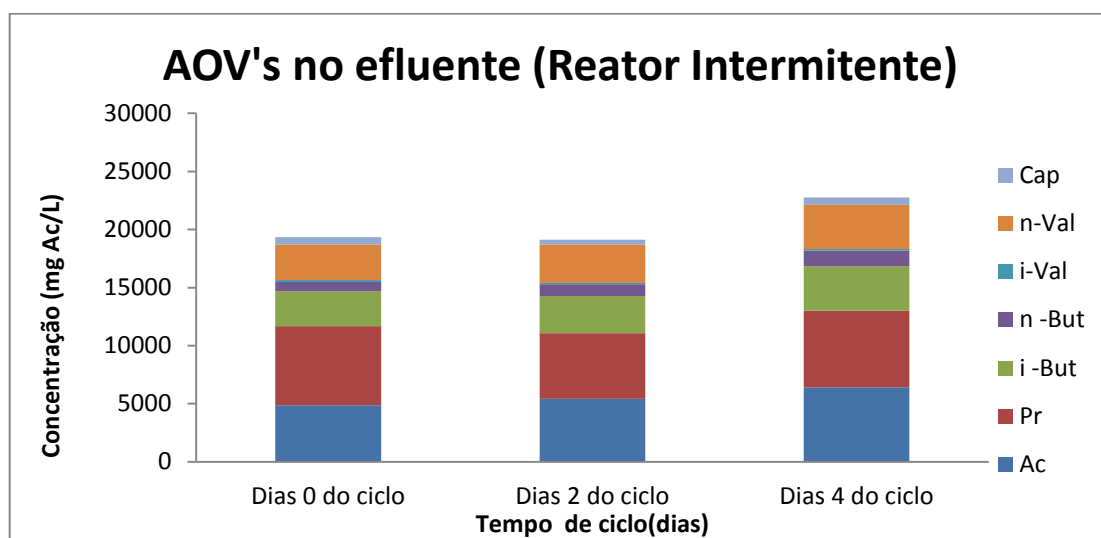


Figura 18- Ácidos orgânicos voláteis formados no reator intermitente nos dias 0, 2 e 4 do ciclo (carga de 22,9 g CQO.L⁻¹.d⁻¹)

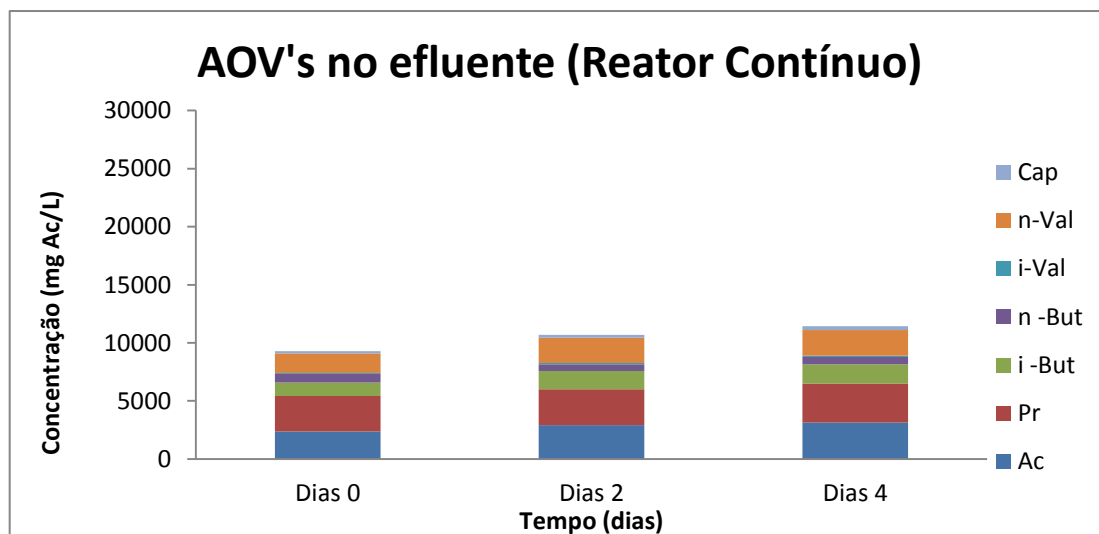


Figura 19 - Ácidos orgânicos voláteis formados no reator contínuo nos dias 0, 2 e 4 (carga de 19,6 g CQO.L⁻¹.d⁻¹)

A partir da Figura 18 e 19 verifica-se que há um ligeiro aumento de produção de ácidos orgânicos voláteis no reator intermitente do dia 2 ao dia 4 do ciclo (período de alimentação), isto é, a produção de AOV's vai aumentando durante o período de alimentação devido à acumulação de substrato no leito de lamas.

O período de repouso é essencial para a diminuição da concentração de AOV's que se acumula durante a fase de alimentação. Daí se verifica que nos dias 0 do ciclo do reator intermitente a concentração de AOV's seja mais baixa.

No reator contínuo a produção de ácidos orgânicos voláteis mantém-se praticamente constante.

Na Figura 20 apresentam-se as percentagens médias de cada um dos ácidos orgânicos voláteis no efluente do reator intermitente e do reator contínuo.

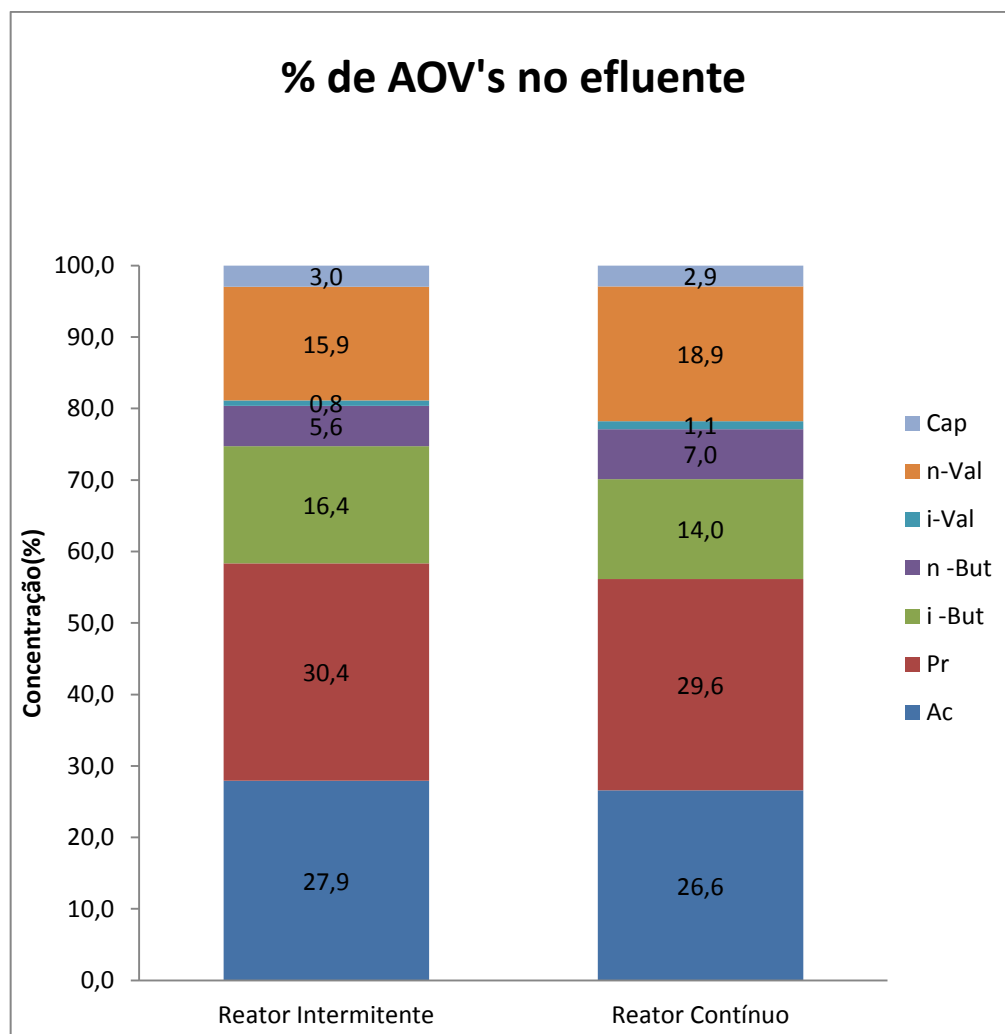


Figura 20- Percentagem média dos ácidos orgânicos voláteis no efluente do reator intermitente e do reator contínuo (cargas de 22,9 e 19,6 g CQO.L⁻¹.d⁻¹)

A degradação/acumulação dos ácidos orgânicos voláteis foi analisada por (Wang et al, 1999) num estudo sobre como a configuração estrutural de cada ácido pode afetar a sua degradação no processo de digestão anaeróbia mesofílica de lamas. Estes autores verificaram que a acumulação de AOV's ocorria da seguinte forma:

$$\text{Ac} > \text{Pr} > \text{i-val} > \text{i-but}$$

Na Figura 20 verifica-se que no efluente do reator intermitente o ácido acético e o propiónico são os ácidos orgânicos voláteis que se apresentam em maiores percentagens, 27,9% e 30,4% respetivamente. Em menor percentagem apresenta-se os ácidos i-valérico (0,8%) e o capróico (3%). Os restantes ácidos apresentam as seguintes percentagens: o ácido i-butírico 16,4%, o n-butírico 5,6% e o n-valérico 15,9%.

No efluente do reator contínuo o ácido acético e o propiónico são os ácidos orgânicos voláteis que se apresentam em maiores percentagens, 26.6% e 29.6% respetivamente. Em menor percentagem encontram-se o i-valérico (1.1%) e o capróico (2.9%). Os restantes apresentam as seguintes percentagens: o i-butírico apresenta 14% de AOV's produzidos, o n-butírico 7%, e o n-valérico 18.9%.

No geral, em ambos os reatores, os ácidos acético e propiónico são ácidos que mais contribuíram para o aumento da concentração total de AOV's. O ácido que contribuiu menos foi o ácido i-valérico.

Os resultados obtidos neste trabalho não estão de acordo com o estudo realizado por (Wang et al, 1999), pois o ácido que se encontra em maiores quantidades é o ácido propiónico e não o ácido acético. E o ácido i-valérico encontra-se em menores quantidades do que o i-but.

O aparecimento do ácido propiónico é sinal de instabilidade, é quando o reator se encontra no limite de funcionalidade. Isto é, quanto maior a concentração de propiónico maior é a instabilidade.

Segundo (Wang et al, 1999) o ácido propiónico encontra-se em concentrações elevadas porque é produzido a partir de outros ácidos com número ímpar de átomos de carbono, via oxidação- β , e porque a sua conversão é marcadamente inibida quando estão presentes concentrações de ácido acético superiores a 1400 mg/L.

Tanto no efluente do reator intermitente como no efluente do reator contínuo, o ácido propiónico apresenta-se em concentrações consideráveis, no

entanto o reator intermitente suporta melhor o aparecimento deste ácido. Isto deve-se à melhor adaptação da biomassa ao substrato do reator intermitente.

Nas Figuras 21, 22, 23 e 24 são apresentados os valores médios obtidos para os sólidos suspensos totais e os sólidos suspensos voláteis, no reator intermitente e no reator contínuo, para as respectivas cargas utilizadas.

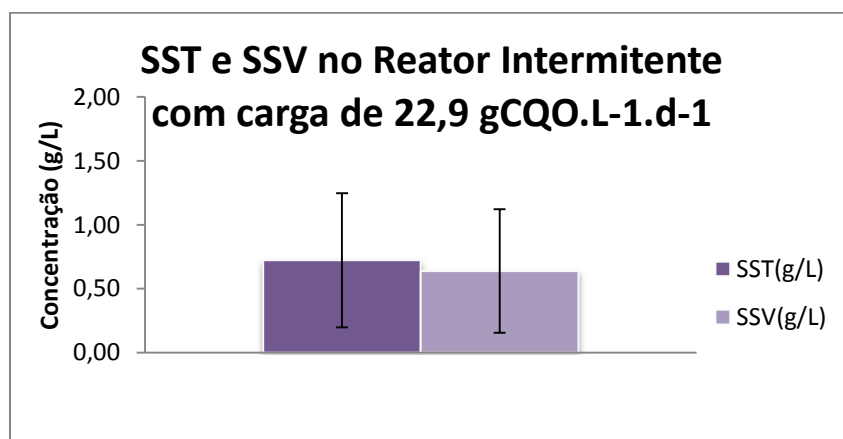


Figura 21- Valores de SST e SSV médios no efluente do reator intermitente com uma carga de 22,9 g CQO. L⁻¹.d⁻¹

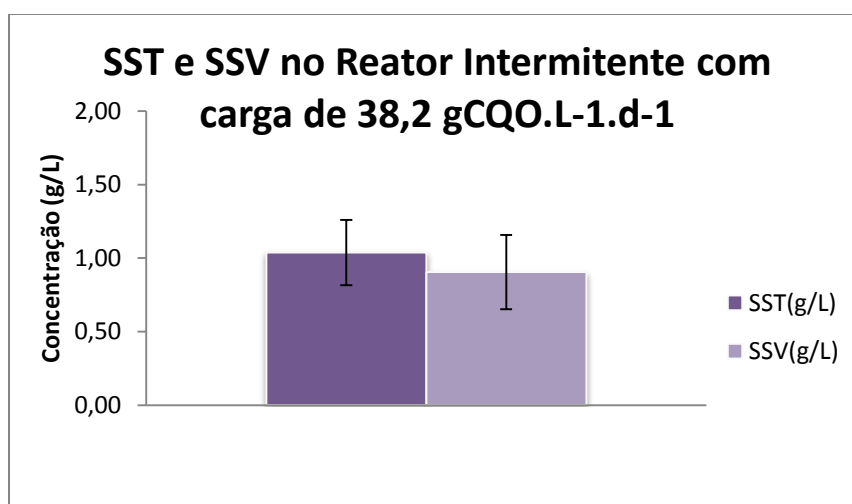


Figura 22- Valores de SST e SSV médios no efluente do reator intermitente com uma carga de 38,2 g CQO. L⁻¹.d⁻¹

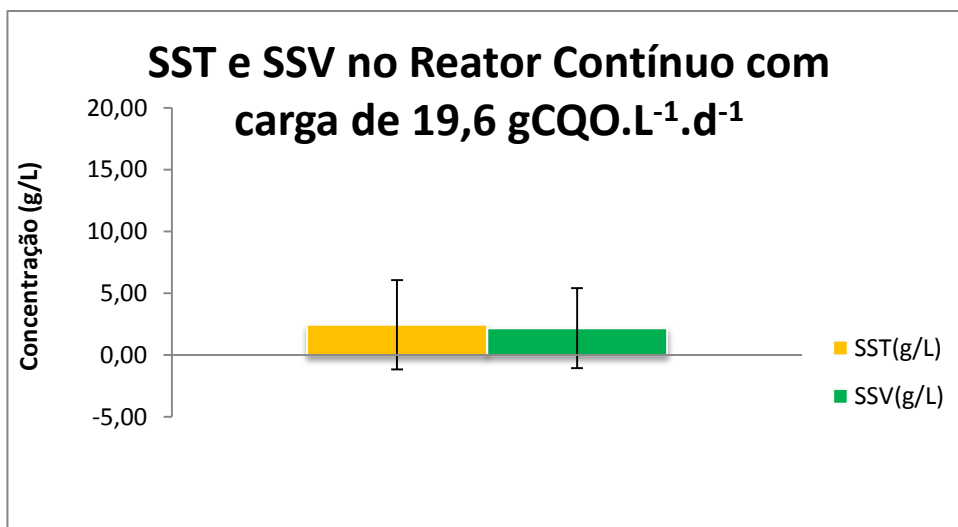


Figura 23- Valores de SST e SSV médios no efluente do reator contínuo com uma carga de 19,6 g CQO. L⁻¹.d⁻¹

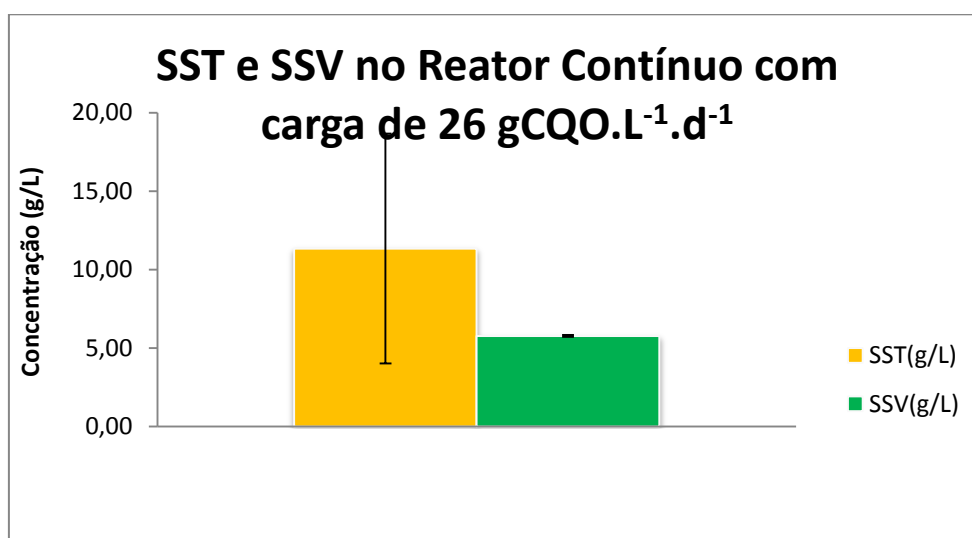


Figura 24- Valores de SST e SSV médios no efluente do reator contínuo com uma carga de 26 g CQO. L⁻¹.d⁻¹

Relativamente aos sólidos suspensos totais e voláteis verifica-se que há uma maior quantidade no efluente do reator contínuo do que no reator intermitente. Isto pode ser devido ao reator contínuo estar a ser alimentado constantemente.

Verifica-se que o teor de sólidos suspensos é influenciado pela carga, pois com o aumento da carga a quantidade de sólidos totais e voláteis aumenta.

Verifica-se que houve um aumento significativo dos sólidos suspensos no efluente do reator contínuo, com o aumento da carga de 19,6 g CQO. L-1.d-1 para 26 g CQO. L-1.d-1, o que indica que ocorreu washout da biomassa. Os SST aumentaram 8,9 g/L e os SSV aumentaram 3,59 g/L.

O teor de SSV no efluente pode se interpretar como sendo a biomassa descarregada no reator.

As Figuras 25 e 26 mostram o perfil de microrganismos obtido nas análises microbiológicas no reator intermitente e no reator contínuo.

Os resultados obtidos relativamente ao reator intermitente representam a média dos dois reatores intermitentes utilizados no trabalho experimental.

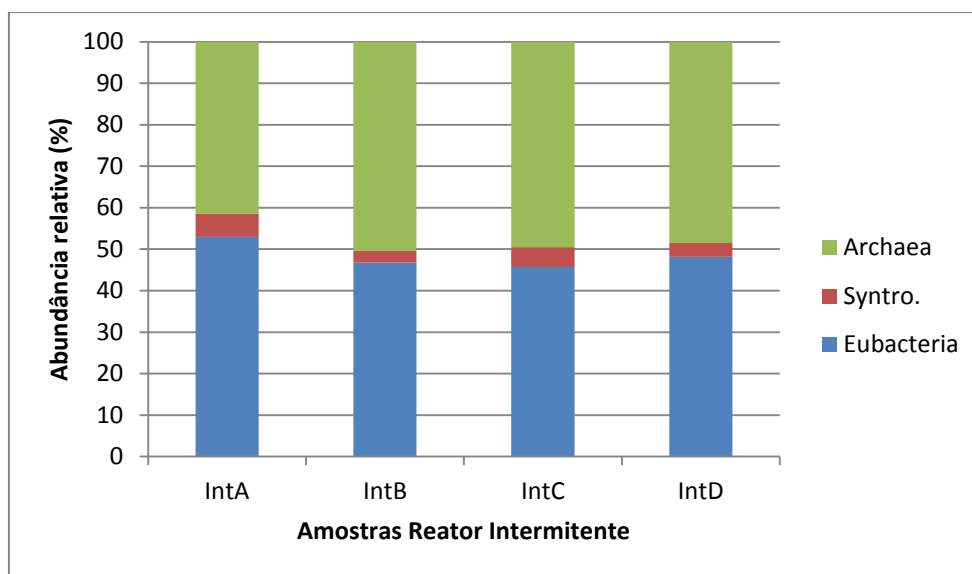


Figura 25- Perfil de microrganismos obtido no reator intermitente

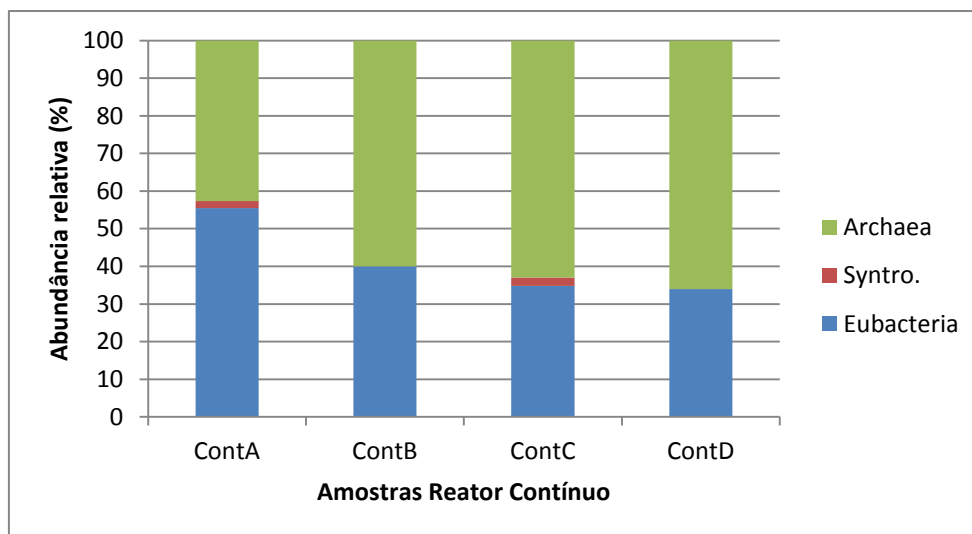


Figura 26- Perfil de microrganismos obtido no reator contínuo

Os reatores intermitentes têm maior % de gênero *Syntrophomas* do que o reator contínuo.

Verifica-se que o gênero *Syntrophomas* só está presente no reator contínuo após períodos sem alimentação com a duração de várias semanas, desaparecendo com a operação contínua.

O desaparecimento deste gênero (*Syntrophomas*), relacionado com a degradação de ácidos gordos de cadeia longa em sistemas anaeróbios, é provavelmente devido ao tempo de retenção hidráulico baixo aplicado no presente trabalho (12 horas), que foi muito mais baixo do que o tempo de retenção hidráulico do inóculo do reator contínuo (6,5 dias). (Hwu, 1997) relatou que a operação dos sistemas anaeróbios contínuos com TRH baixo, resultou no washout dos microrganismos que metabolizam os AGCL, e recomendou parâmetros operacionais baixos para o tratamento de águas residuais oleosas.

Para a operação intermitente à carga de $22,9 \text{ g CQO.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ resultou numa abundância relativa do gênero *Syntrophomas* de cerca de 3%, inferior ao valor obtido por Nadais et al (resultados não publicados) para a mesma carga, e em reatores UASB intermitentes alimentados com efluente de laticínios, mas com ciclos de 48h de alimentação seguidos de 48h de recirculação.

Longos períodos sem alimentação favorecem o desenvolvimento de uma maior população do género *Syntrophomas* no reator intermitente e no contínuo.

No reator intermitente, após o re-início da operação, a % de género *Syntrophomas* reduz de cerca de 5% após várias semanas sem alimentação (Amostras A e C) para valores mais baixos de cerca de 3%.

No reator contínuo, essa parte da população microbológica (*Syntrophomas*) desaparece com a operação contínua.

Verifica-se também que no reator intermitente a % de microrganismos *Eubacteria* (responsáveis pelas primeiras fases da digestão anaeróbia) diminui ao passar-se de uma fase de repouso prolongado (Amostra A) para uma fase de operação (Amostra B) mas que se mantém constante a partir daí.

No caso do reator contínuo, observa-se uma descida contínua da abundância relativa do grupo *Eubacteria* (Amostras B, C e D) com início da operação.

Já foi evidenciado anteriormente, que neste trabalho experimental foram utilizados tempos de ciclo diferentes daqueles que têm sido publicados na literatura. Os reatores intermitentes foram operados num ciclo de 168 horas (96 horas de alimentação e 72 horas de recirculação).

Comparando o ciclo de operação utilizado neste trabalho experimental (96h alimentação+72h repouso) com ciclos de operação já estudados anteriormente (ciclos de menor duração), verifica-se que este ciclo (96h alimentação+72h repouso) é menos vantajoso.

Relativamente às eficiências de remoção de CQO obtidas neste trabalho, no reator intermitente a eficiência variou de 76 a 77%.

No estudo efetuado por (Nadais 2002) verificou-se que a eficiência de remoção foi $\geq 87\%$, em ciclos em que o período de alimentação variava de 12 a 72 horas.

Estudos realizados por (Coelho et al.,2006) apresentaram eficiências de remoção de CQO elevadas (87 a 92%) num ciclo total de 12 horas, em que um

reator operou num ciclo de (6h alimentação+6h repouso) e outro reator num ciclo de (3h alimentação+9h repouso).

Neste trabalho, o reator intermitente apresentou uma percentagem de metanização de ciclo total de 43,2%, no período de alimentação a percentagem foi de 22% e no período de repouso foi de 21,2%.

No estudo efetuado por (Nadais et al., 2005), no geral a percentagem de metanização obtida no período de repouso variou de 22 a 36%. Em termos de ciclo total, a percentagem de metanização para ciclos de (12h alimentação+12h repouso), (24h alimentação+24h repouso), (36h alimentação+36h repouso), (48h alimentação+48h repouso) e (72h alimentação+72h repouso) apresentou valores de 68, 74, 84, 87 e 85% respetivamente.

No estudo efetuado por (Coelho et al., 2006), com ciclos de (6h alimentação+6h repouso) e (3h alimentação+9h repouso), as percentagens de metanização variaram de 73 a 95%, sendo que a percentagem foi favorecida pelo reator que tinha um período de repouso maior (3h alimentação+9h repouso).

Após a comparação entre estes estudos, verifica-se que quanto maior é o período de alimentação a que os reatores estão sujeitos ou quanto mais longos forem os ciclos de operação, menor é a eficiência de remoção de CQO e a percentagem de metanização.

É de notar também, que o período de repouso é extremamente relevante para obter uma melhor degradação da matéria orgânica presente no leito de lamas e uma maior produção de metano.

De entre os ciclos analisados, o que apresenta mais benefícios é o ciclo (3h alimentação+9h repouso) adotado por (Coelho et al., 2006). É substancialmente favorável optar por um período de repouso mais longo do que o período de alimentação.

Durante o período de alimentação, vários tipos de substratos (componentes do leite) estão disponíveis para os microrganismos degradarem. Os açúcares são facilmente degradáveis, enquanto as proteínas e as gorduras são dificilmente

degradáveis. Em princípio, os substratos mais simples (açúcares) são degradados mais rapidamente durante o período de alimentação e apenas uma pequena quantidade desses substratos simples permanecerão no reator no período de repouso, e esta pequena quantidade é provavelmente degradada no início do período de repouso. Os substratos complexos, como as proteínas e as gorduras não são completamente degradados durante o período de alimentação e não irão ser tão rapidamente degradados como os açúcares no período de repouso. Por esta razão, o tipo de substratos disponíveis para os microrganismos varia ao longo do período de repouso. Quanto maior é o período de repouso, mais necessidade os microrganismos têm de se alimentarem dos substratos complexos. Deste modo, o período de repouso funciona como um período de adaptação forçada da biomassa para substratos complexos (Nadais, 2002).

9 Conclusão e Sugestões Futuras

Neste trabalho, comparou-se o desempenho de reatores UASB operados em modo intermitente e em modo contínuo usados no tratamento de efluentes de laticínios, simulados por um efluente sintético, constituído por leite meio-gordo, macro e micro-nutrientes e alcalinidade.

No geral, conclui-se que a operação intermitente melhora o desempenho dos reatores UASB no tratamento de efluentes de laticínios, pois permite aumentar a percentagem de CQO removida que é transformada em metano, logo diminuindo a acumulação de matéria orgânica no leito, quando comparados com reatores a operar em contínuo nas mesmas condições de carga. Este aumento é devido principalmente devido ao metano produzido na fase de paragem da alimentação.

Os resultados obtidos mostram que os reatores intermitentes apresentam uma maior percentagem de remoção de matéria orgânica.

Concluiu-se que ao aumentar a carga de 22,9 para 38,2 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ no reator intermitente, e de 19,6 para 26 g CQO.L⁻¹.d⁻¹ no reator contínuo, a eficiência de remoção diminuiu em ambos os reatores.

Ao longo do trabalho ocorreram falhas no processo de medição do biogás, devido a fugas, que inviabilizaram a recolha de dados relativos à produção do mesmo. No entanto, com os resultados obtidos neste trabalho concluiu-se que a operação do reator contínuo produz metano, no entanto, o funcionamento de reatores em modo intermitente, no qual os períodos de alimentação são seguidos por períodos de recirculação, a produção de metano é relativamente maior.

Relativamente à percentagem de metanização, conclui-se que o reator intermitente apresentou uma percentagem no ciclo total superior à do reator contínuo. E que a percentagem de metanização obtida no reator intermitente durante a alimentação é praticamente igual à percentagem obtida no período de repouso.

Relativamente aos sólidos suspensos no efluente dos reatores, conclui-se que com o aumento da carga aplicada, o teor de SST e SSV aumenta em ambos os reatores. No reator contínuo, com o aumento da carga, a quantidade de sólidos

suspensos aumentou significativamente, o que indicou que ocorreu washout da biomassa.

Como há maior produção de biogás nos reatores intermitentes, também há maior formação de ácidos orgânicos voláteis. Os que foram produzidos em maiores concentrações foram o ácido acético, propiônico, n-butírico e o iso-butírico, em concentrações menores foram produzidos o n-caproico, iso-valérico e n-valérico.

Relativamente à biomassa, conclui-se que o reator intermitente apresentou uma maior população de *Syntrophomas* (degradadores de AGCL) do que o reator contínuo, e que o seu aparecimento é favorecido pelos períodos repouso.

Neste trabalho, conclui-se que o reator intermitente funciona melhor que o reator contínuo, mas funciona pior relativamente a outros ciclos de operação estudados e publicados na literatura.

Comparativamente aos estudos efetuados na literatura conclui-se que a diminuição do período de repouso em relação ao período de alimentação teve um efeito prejudicial no desempenho do sistema. O reator operado com menor tempo de repouso apresenta menores remoções de CQO e menores produções de metano para a mesma carga aplicada, o que significa maiores acumulações de matéria orgânica no leito.

De modo a melhorar este trabalho experimental, seria relevante a criação de um período de amostragem contínuo e mais alargado.

Dado que os efluentes de laticínios são ricos em gorduras e sabendo que a velocidade e a extensão da degradação de substâncias complexas como é o caso das gorduras e ácidos gordos aumenta com o aumento da temperatura, outra sugestão seria de optar-se por escolher uma gama de temperaturas termofílica.

Apesar dos custos associados, seria importante também obter equipamentos novos para que não ocorram falhas constantes durante a experiência. Neste caso específico, os rotâmetros utilizados na medição da produção de biogás impediram uma leitura contínua e viável e avarias do cromatógrafo que impossibilitou a análise de todos os ácidos orgânicos voláteis.

10 Referências Bibliográficas

Anderson, G., Saw, C., Applications of anaerobic biotechnology to waste treatment and energy production, Proc. Symposium “Effluent treatment and disposal”, Bradford, 15-17 April 1986, EFCE Series 53, Pergamon Press, 1986.

Andrews, J.F. e Graeff, S.P., 1971 – Dynamic Modeling and Simulation of Anaerobic Digestion Process.

Angelidaki, I., Ahring, B.K., 1995. Establishment and characterization of an anaerobic thermophilic (55°C) enrichment culture degrading long-chain fatty acids. Applied and Environmental Microbiology, 61, 2442-2445.

ANIL, Associação Nacional da Indústria de Laticínios, consultado em Setembro 2012- <http://www.anilact.pt/>

Batstone, D.J., Pind, P.F., Angelidaki, I., 2003. Kinetics of thermophilic, anaerobic oxidation of straight and branched chain butyrate and valerate. Biotechnology and Bioengineering, 84, 195-204.

Breure, A.M. e Van Andel, J.G., 1987 - Microbiological Impact on Anaerobic Digestion.

Bryant, M.P., Wolin, E.A., Wolin, M.J., Wolfe, R.S., 1967 - Methanobacillus omelianskii – a symbiotic association of two species of bacteria.

Coelho, M. N., Rodrigues, A.A., Arroja, M.L., Capela, F.I., Effect of non-feeding period length on the intermittent operation of UASB reactors treating dairy effluents, Environmental and Planning Department, University of Aveiro, 2006.

Chernicharo, C. A. L., 1997, Reatores Anaeróbios – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias v. 5 2^a ed., Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG.

Crites, R., Tchobanoglous, G., Small and Decentralized Wastewater Management Systems, McGraw-Hill, 1998.

Demirel, B., Scherer, P., 2008 The roles of acetrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review. Reviews in Environmental Science and Biotechnology.

Grady, C.P.L., Daigger, G.T., Lim, H.C., Biological wastewater treatment, 2nd edition; Marcel Dekker, Inc., New York, 1999.

Hwu, C-S., Enhancing anaerobic treatment of wastewaters containing oleic acid, PhD Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands, 1997.

INAG, Instituto Nacional da Água, consultado em Setembro 2012-
<http://www.anilact.pt/>

INE, Estatísticas Agro-Industriais; Leite e derivados 1996-2000.

Jordão, E. P., Pessoa, C. A. Tratamento de esgotos domésticos- 3. ed. Rio de Janeiro: ABES, 1995.

Lawrence, A.A., Application of process kinetics to design of anaerobic process, Adv. Chem. Ser., 1971.

Lettinga, G., Anaerobic digestion and wastewater treatment, Antonie van Leeuwenhoek, 67, 1995.

Lettinga, G., Rebac, S., Zeeman, G., Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. Trends Biotechnology, v.19, n.9, p. 363-370, 2001.

Lettinga G. Vanvelsen A.F.M., Hobma, S.W., Dezeuw, W., Klapwijk, A., 1980. Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater-treatment, especially for anaerobic treatment. Biotechnology and Bioengineering, 22.

Machado, R.M.G; Freire, V.H; Silva, P.C; Figueiredo, D.V; Ferreira, P.E. Controle ambiental nas pequenas e médias indústrias de laticínios, 2002.

Mcinerney, M.J. e Bryant, M.P., 1981 – Basic principles of bioconversions in anaerobic digestion and methanogenesis.

Nadais, H., Capela, I., Arroja, L., 2006. Intermittent vs continuous operation of upflow anaerobic sludge bed reactors for dairy wastewater and related microbial changes. Water Science and Technology, 54, 103-109.

Nadais, H., Capela, I., Arroja, L., Duarte, A., 2005. Optimum cycle time for intermitente UASB reactors treating dairy wastewater. Water Research, 39, 1511-1518.

Nadaís, H., Tratamento de efluentes de indústrias de laticínios em reatores UASB com funcionamento intermitente, Tese de Doutorado, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 2002.

O’Flaherty, V., Collins, G., Mahony, T., 2006 The microbiology and biochemistry of anaerobic bioreactors with relevance to domestic sewage treatment. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology.

Omil, F., Garrido, J., Arrojo, B., Méndez, R., 2003. Anaerobic filter performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale. Water res. 37 (17), 4099-4108.

Olthof, M., Oleszkiewicz, J.A., Anaerobic treatment of industrial wastewaters, Process Technology and Flowsheets, Vol 2, Chemical Engineering, McGraw-Hill, 242-247, 1983.

Pauss, A., Samson, R. AND Guiot, S., 1990b – Thermodynamic evidence of trophic microniches in methanogenic granular sludge- bed reactor.

Pavlostathis, S.G. e Giraldo-Gomez, E., 1991 - Kinetics of anaerobic treatment

Petruy, R., Lettinga, G. Digestion of a milk fat emulsion, Bioresource Technology, 61, 141-149, 1997.

Razo-Flores, E., Luijten, M., Donlon, B., Lettinga, G., Field, J., Biodegradation of selected azo-dyes under methanogenic conditions, Water Science and Technology, 36(6-7), 65-72, 1997.

Sakharova, Z.V., Rabotnova, I.L., Effects of pH on physiological and biochemical properties of chemostatic culture of *Bacillus megaterium*, *Mikrobiologiya* (Eng. Trans.), 46, 15-21, 1976.

Samson, R. e Guiot, S., 1990 – Les nouveaux secteurs a fort potentiel de developpement en digestion anaerobie.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995).

Tchobanoglous, G., Burton, F.L., and Stensel, H.D. (2003). Metcalf and Eddy Inc.- Waste Water Engineering Treatment and Reuse. Fourth Edition, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, India.

Totzke, D., 1992. Anaerobic treatment in the dairy industry. Proc. 1992 Food Ind. Environ. Conf., 3-16.

Van den Berg, L., Kennedy, K.J., 1983. Dairy wastewater treatment with anaerobic stationary fixed film reactors. *Water Science and Technology*, 15, 359-368.

Van Lier, J.B., Rebac, S., Lens, P., van Bijnen, F., Stefanie, J.W., Elferink, H.O., Stams, A.J.M., Lettinga, G., Anaerobic treatment of partly acidified wastewater in a two-stage expanded granular sludge bed (EGSB) system, *Water Science and Technology*, 36(6-7), 317-324, 1997.

Van Haandel, A. C.; Lettinga, G., 1994, Tratamento anaeróbio de esgoto. Um manual para regiões de clima quente, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, PB, Brasil.

Wang, Qunhui, Kuninobu, Masaaki, Ogawa, Hiroaki I., Kato, Yasuhiko (1999) Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. *Biomass and Bioenergy*, 16, 407-416.

Yu, H.Q., Fang, H.H.P., Acidification of mid and high-strength dairy wastewaters, *Water Research*, 35(15), 3697-3705, 2001.

Zeikus, J.G., Microbial populations in digesters, In: *Anaerobic digestion*, Stafford, D.A., Wheatley, B.I., Hughes, D.E. (eds), Applied Science Publishers, London, 61-89, 1980.

Zoetemeijer, R.J., Veenheugel, J.C., Cohen, A., 1982. pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in an anaerobic digester *Water Research*, 16, 303-311.

11 Anexos

ANEXO A

Constituição de micro e macronutrientes adicionados

- 1ml de solução A/litro de alimentação
- 1ml de solução B/litro de alimentação

Solução A: Sulfato de magnésio 0,020g/L

Solução B: Cloreto férrico 0,015g/L

Cloreto de cálcio 0,015g/L

Cloreto de potássio 0,005g/L

Cloreto de cobalto 0,005g/L

ANEXO B

Cálculo de CH₄ em CQO

Balanço Mássico

Para calcular o CH₄ em CQO, foi adotado o seguinte método de cálculo:

$$P \times V = n \times R \times T \quad \text{B.1}$$

Assume-se que o CH₄ se comporta como um gás perfeito no espaço por ele ocupado no reator e calcula-se o número de moles pela equação B.1, considerando:

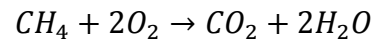
n = número de moles que ocupam o volume V à pressão P e temperatura T

$$V = 1\text{L}$$

$$T = 20^{\circ}\text{C ou } 293,15\text{K}$$

$$P = 1\text{atm}$$

Então, a partir da equação B.1 obtém-se $n = 0,041575$ moles



Sabe-se que 1 mole de CH_4 corresponde a 2 moles de O_2 , isto é a um CQO de 64g.

Então um litro de CH_4 equivale a 2,66 gramas de CQO ou expresso em $L\ CH_4/g\ CQO$ (0,37 $L\ CH_4/g\ CQO$).

ANEXO C

Equipamentos utilizados ao longo do trabalho experimental

Na alimentação foram utilizados agitadores de pás modelo Heidolph, para uma melhor homogeneização.



C 1- Agitador de modelo Heidolph.

Degradação Anaeróbia de Efluentes de Laticínios em Reatores UASB

Relativamente ao sistema de aquecimento, este era constituído por um banho térmico, com um controlador de temperatura Lauda E100, mantido a 38°C.



C 2 - Sistema de aquecimento.

Degradação Anaeróbia de Efluentes de Laticínios em Reatores UASB

Utilizaram-se rotâmetros Schlumberger, para monitorizar a produção de biogás.



C 3 - Rotâmetro

Para fazer as medições de pH utilizou-se um medidor de modelo GT-06.



C 4- Medidor de pH

ANEXO D

Equipamento utilizado nas cromatografias gasosas

Os ácidos orgânicos voláteis foram analisados através de um cromatógrafo. A análise foi feita através de 0,5 µl de amostra filtrada contendo 10% (v/v) de ácido fórmico, e posteriormente foi injetada no cromatógrafo CHROMPACK CP 9001. O cromatógrafo tinha um detetor de ionização de chama ajustado para os 240°C e uma coluna Chrompack CPSIL-5CB column, 25 m x 0,25 mm. Os gases de arrasto utilizados foram o hélio e o azoto. As curvas de calibração foram obtidas através da injeção de padrões de ácido acético, propiônico, n-butírico, iso-butírico, n-capróico, iso-valérico e n-valérico.



D 1 - Cromatógrafo.